

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen
und Mineralogen

Stöchiometrie und chemische Mechanik

**Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred**

1913

Drittes Buch. Die Umwandlung der Stoffe

Drittes Buch.

Die Umwandlung der Stoffe.

A. Umwandlungen ohne Änderung der Molekelarten.

a. Nur eine Molekelart.

101. Einleitendes über die Umwandlungen der Stoffe. Die ersten Teile dieses Buches waren der Schilderung der allgemeinen Eigenschaften der Stoffe gewidmet, namentlich insofern sich Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung erkennen ließen.

In den nun folgenden Teilen sollen die Umwandlungen behandelt werden, welche die Stoffe unter gewissen Bedingungen erfahren.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen fassen wir die Umwandlungen in zwei große Hauptgruppen zusammen, indem wir unterscheiden in Umwandlungen ohne Änderung der Molekelarten und in Umwandlungen mit Änderung der Molekelarten.

Als Molekelarten bezeichnen wir die letzten unter sich gleichen Teile chemisch einheitlicher Stoffe, zu denen man gelangt, wenn man die Stoffe immer weiter geteilt denkt.^{161a} Eis, Wasser und Wasserdampf ergeben die gleiche Molekelart, die wir durch die Formel H_2O ausdrücken. Wenn also Eis in Wasser, Wasser in Wasserdampf übergehen, so liegen Umwandlungen ohne Änderung der Molekelarten vor. Dasselbe ist der Fall, wenn man Zucker in Wasser löst.

Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf bestehen aus den verschiedenen Molekelarten H_2 ; O_2 ; H_2O . Wenn sich Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf vereinigt, so handelt es sich demnach um eine Umwandlung mit Änderung der Molekelarten.

Man wird in der Mehrzahl der praktischen Fälle nicht im Zweifel darüber sein, welcher von diesen beiden Gruppen man einen bestimmten Vorgang zuzählen soll. Nichtsdestoweniger läßt sich eine scharfe Grenze nicht immer ziehen. Wir wissen z. B. sicher, daß die Bildung von Ozon aus Sauerstoff eine Umwandlung mit Änderung der Molekelarten ist. Auch die Bildung von Graphit aus Demant, von rotem Phosphor aus gelbem Phosphor wird man unbedenklich hierher zählen, nicht aber die Bildung von rhombischem aus monoklinem Schwefel. In große Verlegenheit würde man aber geraten, wenn man die Übergänge mancher anderer „allotropen Modifikation“ von Elementen klassifizieren sollte. Doch darf man eine sonst zweckmäßig erscheinende Einteilung nicht deshalb ganz verwerfen, weil sie keine ganz scharfe Abgrenzung erkennen läßt. Wäre es doch sonst auch nicht erlaubt, zu trennen in „Physik“ und „Chemie“, in „Tierreich“ und „Pflanzenreich“.

^{161a} Vergleiche auch S. 34.

Umwandlungen von Stoffen sind ganz allgemein mit Energieänderungen verbunden, das heißt die Stoffe, welche durch die Umwandlung verschwunden sind, haben die verschiedenen Arten der Energie im allgemeinen in anderen Beträgen enthalten, als die Stoffe, welche durch die Umwandlung entstanden sind. Wenn ein Stück Eisen in der entsprechenden Menge Sauerstoffgas von Atmosphärendruck verbrannt wird, so lehrt schon die oberflächliche Beobachtung, daß die Volumenergie, die Wärmeenergie, die magnetische Energie, die strahlende Energie und die chemische Energie Änderungen erleiden. Denn das Gasvolum verschwindet und das Volum des Eisenoxydes ist ein anderes als das des Eisens; das verbrennende Eisen gibt sehr viel Wärme an die Umgebung ab; das Oxyd verhält sich dem Magneten gegenüber anders als das Metall; das verbrennende Metall strahlte viel Licht aus, auch verhielt sich das Metall dem Lichte gegenüber anders als das Oxyd; daß die chemische Energie schließlich weitgehende Änderungen erfahren hat, ergibt sich schon aus dem Umstande, daß das Oxyd ein ganz anderes chemisches Verhalten zeigt, als das Metall und der Sauerstoff vor der Vereinigung.

Der Änderung der verschiedenen Energiearten kommt demnach bei der Umwandlung der Stoffe eine sehr weitgehende Bedeutung zu, oder noch bestimmter gesagt, die Umwandlung der Stoffe besteht in einer Änderung von Energiearten; denn wo keine Energieänderungen stattfinden, fehlt uns ja überhaupt das Merkmal für jedes Geschehen, also auch für Stoffumwandlung.

Es ist demnach berechtigt und erforderlich, die verschiedenen Formen der Energie näher ins Auge zu fassen.

102. Die Formen der Energie. Auf die nächstliegende Frage, was denn Energie sei, kann nur geantwortet werden: Energie ist dasjenige, auf dessen Änderungen in Raum und Zeit unsere Sinne reagieren.

Die bisher bekannten Energiearten kann man folgendermaßen einteilen¹⁶²:

A. Mechanische Energiearten:

1. Volumenergie;
2. Flächenenergie;
3. Distanzenergie;
4. Bewegungsenergie.

B. Nichtmechanische Energiearten:

5. Wärmeenergie;
6. elektrische (magnetische) Energie;
7. strahlende Energie;
8. chemische Energie.

Die Volumenergie. Die Volumenergie ist das Produkt zweier Faktoren, des Druckes und des Volumens. Wenn sich unter dem Druck einer Atmosphäre 1 l eines Gases entwickelt, so ist das nur dadurch möglich, daß der Druck von 76 cm Quecksilber über den Raum von

¹⁶² Siehe W. OSTWALD, Grundriß (3), 247.

1000 ccm zurückgeschoben wird. Der so geleisteten Arbeit ist die Volumenergie der entstandenen Gasmasse gleich. Früher haben wir gesehen, daß für ein Gas $p \cdot v = kT$ ist (S. 27), das heißt, das Produkt $p \cdot v$, die Volumenergie des Gases, ist (bei konstant gehaltener Temperatur) konstant, also ist es für die Volumenergie der Gasmasse gleichgültig, bei welchem Druck sie entwickelt wird, andererseits ist die Volumenergie der Gasmenge proportional der absoluten Temperatur.

Für die gegenseitige Volumbeeinflussung zweier Gasmengen, die miteinander in Berührung gebracht werden, ist der Druck von ausschlaggebender Bedeutung. Die unter höherem Drucke befindliche Gasmenge verkleinert unter eigener Volumzunahme das Volum der anderen solange, bis in beiden Gasmengen der Druck gleich ist. Für diese gegenseitige Beeinflussung der beiden Gasmengen ist also nur der eine Faktor der Volumenergie ausschlaggebend, der Druck. Analoges findet sich bei den anderen Energiearten, die sämtlich in zwei Faktoren zerlegt werden können, von welcher letzteren immer einer für das Gleichgewicht der fraglichen Energieart ausschlaggebend ist. Diesen Faktor bezeichnet man als Intensitätsfaktor, den anderen als Kapazitätsfaktor.

Die Flächenenergie. Die Flächenenergie setzt sich zusammen aus dem Intensitätsfaktor Spannung und dem Kapazitätsfaktor Fläche.

Die Distanzenergie mit dem Intensitätsfaktor Kraft und dem Kapazitätsfaktor Strecke. Beide Energiearten haben für die Chemie nur geringe Bedeutung.

Die Bewegungsenergie. Der Intensitätsfaktor der Bewegungsenergie ist die Geschwindigkeit (v^2), der Kapazitätsfaktor ist die Masse; denn für die gegenseitige Beeinflussung der Bewegung ist bei zwei Körpern die Masse ohne Belang, nicht aber die Geschwindigkeit.

Die Wärmeenergie. Der Intensitätsfaktor der Wärmeenergie ist die Temperatur, der Kapazitätsfaktor ist die Wärmemenge. Zwischen zwei Körpern, die miteinander in Berührung kommen, findet nur dann kein Wärmeaustausch statt, wenn sie gleiche Temperatur haben.

Die elektrische Energie. Der Intensitätsfaktor der elektrischen Energie ist die Spannung, das Potential, der Kapazitätsfaktor ist die Elektrizitätsmenge.

Die chemische Energie. Der Kapazitätsfaktor der chemischen Energie ist der Stoffmenge proportional zu setzen; denn die Stoffmenge übt keinen Einfluß darauf aus, ob ein Stoff mit einem anderen sich chemisch umsetzt oder nicht. Als Intensitätsfaktor der chemischen Energie ist die „chemische Verwandtschaft“ zu bezeichnen, ein Begriff, der gegenwärtig allerdings noch nicht exakt definiert und nur zuweilen gemessen werden kann. Dieser Faktor kann zweckmäßiger als chemisches Potential bezeichnet werden.

Näheres über die verschiedenen Energiearten soll erst an den Stellen gebracht werden, wo sich die Notwendigkeit hierfür herausstellt. Namentlich wird es sich als erforderlich erweisen, Maße für die einzelnen Energiearten festzusetzen. Um bequem von Art zu Art vergleichen zu können, wäre es wünschenswert, alle Maße auf dieselben Grundlagen zu beziehen. In dem sogenannten „absoluten“ Maßsystem¹⁶³ ist das nach Möglichkeit durchgeführt (GAUSS und WEBER). Es sucht alle Angaben über Energiegrößen auf die Angabe von Grammen, Centimetern und Se-

¹⁶³ Siehe hierüber z. B. F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, (10) 581—611.

kunden zurückzuführen. Es besitzt demnach die cm-g-sec-Einheit und wird als CGS-System bezeichnet.

Unter „Gramm“ ist im CGS-System nicht ein Gewicht, sondern die Masse von 1 ccm Wasser größter Dichte zu verstehen.

Die Einheit der Kraft ist die Dyne. Die Dyne ist die Kraft, welche die Zeit Eins lang gleichmäßig auf die Masse Eins wirkend, dieser die Geschwindigkeit Eins erteilt. Da die Anziehungskraft der Erde unter diesen Umständen die Geschwindigkeit 980,6 cm (unter 45° geographischer Breite) erteilt, so ist die Anziehungskraft der Erde gleich 980,6 Dynen. Die Erde wirkt also mit der anziehenden Kraft von einer Dyne auf 1:980,6 g oder 1,020 mg. 1 Dyne ist gleich der Erdanziehung auf 1,020 mg.

Die Einheit der Energie oder Arbeit ist das Erg. Das Erg ist die Arbeit, welche die Kraft Eins verrichtet, wenn sich ihr Angriffspunkt nach ihrer Richtung um die Längeneinheit verschiebt.

$$\text{Ergs} = \text{Dynen} \times \text{Centimeter.}$$

Die Einheit der Wärmemenge ist die dem Erg äquivalente Wärmemenge.

Auf die Zurückführung der übrigen Energiearten auf das CGS-System wird, soweit erforderlich, an geeigneten Stellen zurückzukommen sein.

103. Die Unzerstörbarkeit der Energie. Werden die verschiedenen Energiearten ineinander übergeführt, so ergibt die Beziehung auf ein einheitliches Maßsystem, daß bei allen Wandlungen der Energie die Gesamtsumme stets unverändert bleibt. Energie kann weder erschaffen noch vernichtet werden. Dieser Satz von fundamentaler Wichtigkeit wird als der „Erste Hauptsatz“ der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet. Er ergibt sich auch aus den durch Jahrhunderte — bis in die Gegenwart — fortgesetzten erfolglosen Bemühungen ein „Perpetuum mobile“ zu konstruieren, das heißt eine Vorrichtung, die mehr Arbeit leistet, als ihr in irgendeiner Form zugeführt wird und sich so ständig in Bewegung hält. Man darf es deshalb als Erfahrungstatsache ansehen, daß Arbeit nicht erschaffen werden kann, ebenso wie es als Erfahrungstatsache erkannt wurde, daß Masse nicht erschaffbar oder vernichtbar ist. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie ist zum erstenmale von JULIUS ROBERT MAYER aufgestellt worden (1842), und HERMANN VON HELMHOLTZ hat seine Anwendbarkeit auf die verschiedensten Gebiete gezeigt in der so berühmt gewordenen Abhandlung „Über die Erhaltung der Kraft“, die am 23. Juli 1847 in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen wurde.¹⁶⁴

104. Das Verdampfen flüssiger Stoffe. Bringt man einen flüssigen Stoff in einen abgeschlossenen, leeren Raum, der größer ist als das Flüssigkeitsvolum, so erscheint die Flüssigkeit nach oben durch eine horizontale Oberfläche scharf begrenzt. Der über der Oberfläche befindliche Raum erscheint für gewöhnlich leer, doch sieht man unter Umständen, z. B. wenn der flüssige Stoff (wie Brom) gefärbt ist, daß ein

¹⁶⁴ Neu abgedruckt 1889 als No. 1 von OSTWALD'S „Klassikern der exakten Wissenschaften“.

Teil des Stoffes in den gasförmigen Zustand übergegangen ist und als Gas den Raum über der Flüssigkeit ausfüllt. Diesen gasförmigen Anteil des Stoffes bezeichnet man als Dampf. Wir werden weiterhin lernen, Gas und Dampf zu unterscheiden. Also auch die Flüssigkeit füllt den ihr gebotenen leeren Raum vollständig aus, wie das Gas, jedoch nicht gleichmäßig wie letzteres, sondern in zwei Formen, die durch die Oberfläche scharf voneinander getrennt sind und sich durch Dichte und andere physikalische, nicht aber durch eigentlich chemische Eigenschaften voneinander unterscheiden.

Die nähere Prüfung ergibt das Resultat, daß der Dampf über der Flüssigkeit einen Druck ausübt wie jedes Gas, und daß dieser Druck und mit ihm die Dichte des Dampfes in hohem Grade von der Versuchstemperatur abhängig ist. Der Dampfdruck (Dampfspannung, Dampfension) des flüssigen Stoffes ist für eine gegebene Temperatur eine ganz bestimmte und steigt mit der Temperatur. Hieraus folgt, daß der flüssige Stoff und sein Dampf bei gegebener Temperatur in Berührung miteinander, „nebeneinander“, nur unter einem ganz bestimmten Drucke bestehen können, eben bei dem der Temperatur entsprechenden Dampfdruck. Denn sucht man z. B. den Druck zu verringern dadurch, daß man das Volum des Dampfes über der Flüssigkeit vergrößert, so erreicht man dadurch nur, daß eine neue Flüssigkeitsquantität verdampft, bis die Dichte des überlagernden Dampfes wieder die ursprüngliche geworden ist. Eine endgültige Verkleinerung der Dampfdichte gelingt erst, wenn durch fortgesetzte Vergrößerung des Dampfraumes die Flüssigkeit ganz in Dampf übergegangen ist, womit aber der Versuch seine ursprüngliche Bedeutung verloren hat, indem jetzt der Dampf nicht mehr neben der Flüssigkeit besteht.

Versucht man umgekehrt bei konstant bleibender Temperatur den Druck des Dampfes dadurch zu steigern, daß man ihn in einen kleineren Raum hineindrückt, so erreicht man bei konstant bleibendem Druck doch nur, daß sich ein entsprechender Teil des Dampfes zur Flüssigkeit verdichtet. Der Druck kann erst gesteigert werden, wenn der Dampf vollkommen verschwunden ist, wenn also der komprimierende Stempel auf der Flüssigkeitsoberfläche aufsteht. Aus diesen Tatsachen folgt, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit unabhängig ist von dem Mengenverhältnis von Dampf und Flüssigkeit. Dampf bestimmter Dichte und Flüssigkeit können nur bei einer ganz bestimmten Temperatur nebeneinander bestehen.

Was hier über das Verdampfen von Flüssigkeiten im leeren Raume gesagt worden ist, gilt nun auch im gaserfüllten Raume, nur ist dann zu beachten, daß als „Dampfdruck“ lediglich der Partialdruck des in Dampfform übergegangenen flüssigen Stoffes zu setzen ist. Dieser Partialdruck ist ebenso groß wie der Dampfdruck im gasleeren Raume, Abweichungen machen sich erst bemerkbar, wenn die Gasdichte über der verdampfenden Flüssigkeit sehr groß wird.

105. Abhängigkeit des Dampfdruckes der Flüssigkeiten von der Temperatur. Es hat sich ergeben, daß die Dampfdrucke aller Flüssigkeiten mit der Temperatur steigen, und zwar derart, daß mit steigender Temperatur die Dampfdrucke schneller wachsen als die Temperaturen. Eine allgemein gültige Formel, welche Temperatur und Dampfdruck in ihrer Abhängigkeit zeigt, hat nicht aufgefunden werden können. Für

die Praxis ist es zweckmäßig, die Abhängigkeit von Temperatur und Dampfdruck graphisch darzustellen, zumal die so erhaltenen Dampfdruckkurven für alle Stoffe weitgehende Übereinstimmungen aufweisen. Besonders wichtig ist die Kenntnis der Dampfdruckverhältnisse des Wassers, die hier als Beispiel angeführt und graphisch dargestellt sein mögen.

Dampfdruck des Wassers bei t° C. in cm Quecksilber.

t°	cm	Diff.	t°	cm	Diff.	t°	cm	Diff.
- 20°	0,095	0,118	+ 70°	23,38	12,16	160°	465,2	131,0
- 10°	0,213	0,245	80°	35,54	17,04	170°	596,2	158,4
± 0°	0,458	0,464	90°	52,58	23,42	180°	754,6	189,7
+ 10°	0,922	0,830	100°	76,00	31,5	190°	944,3	224,6
+ 20°	1,752	1,421	110°	107,5	41,6	200°	1168,9	263,6
+ 30°	3,173	2,343	120°	149,1	53,9	210°	1432,5	306,5
+ 40°	5,516	3,719	130°	203,0	68,9	220°	1739,0	353,6
+ 50°	9,235	5,697	140°	271,8	86,3	230°	2092,6	
+ 60°	14,932	8,45	150°	358,1	107,1			

Es ist nicht ausführbar, den Dampfdruck des Wassers bei noch tieferer Temperatur als -20° C. zu messen, weil die Flüssigkeit hier zu leicht zu Eis erstarrt. Ließe sich aber das Wasser, ohne zu erstarren, noch tiefer abkühlen, so würde man immer kleinere Dampfdrucke finden, die bald unmeßbar klein ausfallen würden. Jedoch läßt sich vermuten, daß beim Wasser wie bei allen Flüssigkeiten der Dampfdruck wohl erst beim absoluten Nullpunkt, bei -273° , absolut null werden würde. Erst hier hört im Sinne der kinetischen Vorstellungen die Existenz aller Gase und Dämpfe auf, indem die Bewegungsgeschwindigkeit aller Molekeln und damit der von ihnen ausgeübte Druck null wird.

Neben dem Dampfdruck des Wassers sind in vorstehender Tabelle die Differenzen der Dampfdrucke von 10 zu 10° verzeichnet. Es zeigt sich, wie diese Differenzen immer größer und größer werden, daß also die Kurve mit steigender Temperatur immer steiler und steiler wird. In Figur 27 ist die Dampfdruckkurve des Wassers gezeichnet. Sie zeigt wie alle Dampfdruckkurven, den Verlauf einer Exponentialfunktion. Zum Vergleich ist die Dampfdruckkurve des Kohlendioxides punktiert mit eingezeichnet, wobei die in zweiter Zeile eingeschriebenen Temperaturzahlen gelten, so daß der Nullpunkt der Temperatur um 200° nach rechts verschoben ist. Die Zeichnung soll zeigen, daß sich die beiden Kurven durch solche Verschiebung nicht etwa zur Deckung bringen lassen. Hierauf ist noch zurückzukommen.

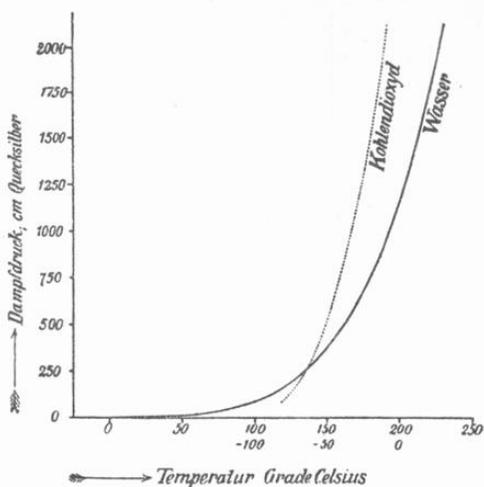


Fig. 27.
Dampfdruckkurven von Wasser und Kohlendioxyd.

106. Bestimmung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten. Da der Dampfdruck einer Flüssigkeit eine bestimmte Größe nur dann ist, wenn eine bestimmte Temperatur herrscht, so sind Druck und Temperatur stets gleichzeitig zu bestimmen. Hieraus ergeben sich zwei Wege: zu einer gegebenen Temperatur wird der dazu gehörende Druck gesucht; oder: zum gegebenen Druck wird die dazu gehörende Temperatur gesucht. Das erste Verfahren nennt man die statische Methode, das zweite die dynamische Methode.

Die statische Methode wird in der Regel so ausgeführt¹⁶⁵, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit in die Leere eines Quecksilberbarometers bringt und mißt, um wieviel das Quecksilber durch den Druck der sich entwickelnden Dämpfe heruntergedrückt wird. Die gewünschte Temperatur wird dadurch erreicht, daß man das Barometer mit einem Heiz- oder Kühlmantel umgibt, durch den man Flüssigkeiten oder Dämpfe leitet. Ist der Dampfdruck größer als Atmosphärendruck, so verwendet man U-förmige, einseitig geschlossene Quecksilbermanometer, in deren geschlossenen Schenkel die Flüssigkeit über das Quecksilber kommt. Bei höheren Temperaturen ist natürlich der Eigendampfdruck des Quecksilbers zu berücksichtigen. Bei der statischen Methode sind schon minimale Verunreinigungen der zu prüfenden Stoffe von großem Nachteil, wenn sie flüchtig sind; denn sie pflegen zuerst mit zu verdampfen. Deshalb ist es vorteilhaft, die zuerst entwickelten Dämpfe wiederholt zu beiseitigen.

Sehr vorteilhaft ist es, den Dampfdruck, namentlich wenn er sehr klein ist, nicht direkt zu messen, sondern ihn zu berechnen aus dem Dampfgewicht, das mit einer großen, durch die Flüssigkeit gesaugten Gasmenge bekannten Volumens fortgeht. Es ist natürlich dafür zu sorgen, daß das durchgesaugte Gas auch wirklich mit dem Dampf gesättigt ist. Das Dampfgewicht kann entweder direkt bestimmt werden aus dem Gewichtsverlust der verdampfenden Flüssigkeit oder aus der Gewichtszunahme von Absorptionsgefäßen, oder schließlich auf analytischem Wege durch quantitative Verfolgung von Reaktionen, welche die Dämpfe in geeigneten Vorlagen hervorrufen. Es gelingt so, noch außerordentlich kleine Drucke sehr genau zu messen; ein Druck von 0,001 cm Hg läßt sich noch mit großer Zuverlässigkeit messen.¹⁶⁶

Um zu ermitteln, welche Temperatur zu einem gegebenen Dampfdruck gehört, bedient man sich der dynamischen Methode.¹⁶⁷ Die Flüssigkeit befindet sich in einem Raume, der mit einem indifferenten Gase erfüllt ist, das dauernd durch geeignete Vorrichtungen auf dem gewünschten Drucke erhalten wird. Wird die Flüssigkeit höher und höher erhitzt, so beginnt sie in dem Moment unter Bildung von Dampfblasen im Innern zu kochen oder zu sieden, wo der ständig steigende Dampfdruck gerade den Druck des auf der Flüssigkeit lastenden Gases zu überwinden vermochte. Das Thermometer, welches bisher ständig stieg, bleibt jetzt stehen und zeigt die Temperatur an, bei welcher die Flüssigkeit den eingestellten Dampfdruck ausübt. Aus Gründen, welche später noch zu erörtern sind, ist es bei reinen Flüssigkeiten zweckmäßiger, die Temperatur der entweichenden Dämpfe zu messen, nicht die der kochen-

¹⁶⁵ F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik (10), 185 ff.; OSTWALD-LUTHER, Messungen, 172.

¹⁶⁶ Siehe z. B. F. W. KÜSTER, Z. f. ph. Ch. 51, 231 (1905).

¹⁶⁷ F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik (10), 183 ff.; OSTWALD-LUTHER, Messungen, 174 ff.

den Flüssigkeit. Bei sachgemäßer Ausführung geben die statische und die dynamische Methode identische Resultate, doch ist die dynamische Methode im allgemeinen viel leichter zu handhaben. Nach ihr gelingt es in der Regel, die Temperaturen bis auf $0,01^\circ$ C. genau zu bestimmen.

107. Vergleich von Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe. Gesetz von Ramsay und Young. Wenn es auch nicht gelungen ist, wie wir weiter oben sahen, die Dampfdruckkurven der Stoffe durch allgemeine Formeln mit befriedigender Genauigkeit wiederzugeben, so ergeben sich andererseits recht interessante Beziehungen, wenn man die Dampfdruckkurven von Stoff zu Stoff vergleicht. Zählt man mit RAMSAY und YOUNG die Temperaturen von -273° an, also vom „absoluten Nullpunkt“ an, so stehen die zu gleichen Drucken gehörenden, absolut gezählten Temperaturen chemisch verwandter Stoffe in konstanten Verhältnissen. Wie vollständig dieser Satz den Tatsachen entspricht, mögen die folgenden Zahlen zeigen¹⁶⁸:

Stoff	T ₁ für 76 cm	T ₂ für 20 cm	T ₁ :T ₂
Methylformiat	305,3	273,7	1,115
Methylacetat	330,5	296,5	1,115
Methylpropionat	352,9	316,7	1,114
Methylbutyrat	375,3	336,9	1,114
Methylvalerat	389,7	350,2	1,113
Äthylformiat	327,4	293,1	1,117
Äthylacetat	350,1	314,4	1,114
Äthylpropionat	371,3	333,7	1,113
Äthylbutyrat	392,9	352,2	1,116
Äthylvalerat	407,3	365,3	1,115
Propylformiat	354,0	318,0	1,113
Propylacetat	373,8	336,1	1,112
Propylpropionat	395,2	355,0	1,113
Propylbutyrat	415,7	374,2	1,111
Propylvalerat	428,9	385,6	1,112
	T ₁ :T ₂ im Mittel		1,114

Die in der letzten Spalte angegebenen Verhältniszahlen $T_1:T_2$ sind in der Tat außerordentlich konstant, denn sie weichen von dem Mittelwert 1,114 nur wenig mehr als etwa 0,2% ab. Man kann deshalb diese Regelmäßigkeiten benutzen, um nicht direkt bestimmte Dampfdrucke oder Siedetemperaturen mit großer Annäherung zu berechnen. Es möge z. B. für Methylformiat die ganze Dampfdruckkurve bekannt sein, für alle anderen Verbindungen der Reihe aber nur die Siedetemperatur bei 76 cm Quecksilber. Dann ist die Siedetemperatur eines der anderen Stoffe beim Drucke p gegeben durch die Gleichung

$$T'_p = T_p \cdot \frac{T'_{76}}{T_{76}}$$

worin bedeuten T_p und T_{76} die Siedetemperaturen des Methylformiates bei p und 76 cm Druck, T'_{76} die Siedetemperatur des fraglichen anderen Stoffes bei 76 cm Druck. Will man z. B. wissen, wo Äthylbutyrat unter

¹⁶⁸ Aus NERNST, Theor. Chem. (4), 66.

20 cm Druck siedet, so hat man, wenn man die Zahlen obiger Tabelle in die Gleichung einsetzt

$$T'_p = 273,7 \cdot \frac{392,9}{305,3} = 352,3,$$

während die direkte Bestimmung 352,2 ergeben hat. Es ist oft sehr angenehm, Siedetemperaturen oder Dampfdrucke auf solche Weise berechnen zu können.

Sind die verglichenen Stoffe aber nicht chemisch verwandt, so bleiben auch die Verhältnisse der Siedepunkte bei verschiedenen Drucken nicht genügend konstant; doch zeigen sich Gesetzmäßigkeiten in der Verschiebung der Verhältnisse, so daß selbst bei sehr verschiedenen Stoffen, wie Wasser und Quecksilber, die Dampfdruckkurven aufeinander beziehbar bleiben. —

Bestimmungen des Zusammenhanges zwischen Dampfdruck und Temperatur werden sehr häufig ausgeführt. Am allerhäufigsten ist jedoch die Aufgabe zu erledigen, die Temperatur zu suchen, bei welcher eine Flüssigkeit siedet oder kocht, das heißt durch ihren Dampfdruck den äußeren Druck überwindet. Dieser äußere Druck ist nun in der ganz überwiegenden Mehrzahl der Fälle einfach der gerade herrschende Atmosphärendruck. Man versteht deshalb, wenn man von Siedetemperatur oder Kochtemperatur schlechthin spricht, stets die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck der fraglichen Flüssigkeit gleich dem Atmosphärendruck wird. Da nun aber der wirkliche Atmosphärendruck um beiläufig 10% schwanken kann, so muß man bei Angabe des Siedepunktes entweder den Druck angeben, welcher bei der Bestimmung herrschte, oder man muß den gefundenen Siedepunkt „korrigieren“, das heißt ihn berechnen für den normalen Atmosphärendruck von 76 cm. Es kann dies geschehen auf Grund der Beziehungen, welche die Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe zueinander zeigen und welche vorstehend geschildert wurden. Wie eine solche Korrektur zweckmäßig auszuführen ist, hat CRAFTS¹⁶⁹ des näheren angegeben.

108. Siedetemperatur und chemische Zusammensetzung. Siedepunktregelmäßigkeiten haben sich zunächst bezüglich der Elemente ergeben, und zwar sind dieselben den früher dargelegten Schmelzpunktregelmäßigkeiten ganz analog (vgl. Seite 93): bei den Metalloïden steigt der Siedepunkt, bei den Metallen fällt er mit steigendem Atomgewicht innerhalb der verwandten Gruppen. Die folgende Übersicht, welche zum bequemeren Vergleich die Schmelzpunkte (FP) nochmals neben den Siedepunkten (SP) aufführt, zeigt dies:

Metalloïde:

	FP	SP		FP	SP
F	< 60°	86°	O	38°	89,4°
Cl	171°	239,4°	S	388°	721°
Br	266°	333°	Se	490°	938°
J	387°	457,4°	Te	800°	ca 1600°.

¹⁶⁹ Berl. Ber. 20, 709 (1887).

Metalle:

	FP	SP ¹⁷⁰		FP	SP		FP	SP
Li	453°	>1670°	Be	ca 1300°	—			
Na	369°	1150,5°	Mg	1070°	ca 1300°			
K	335°	1030,5°	Zn	691°	1189°	Ca	1053°	—
Rb	311°	969°	Cd	591°	1029°	Sr	> 750°	—
Cs	299°	943°	Hg	233°	629,7°	Ba	748°	—

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Reihen für die Schmelzpunkte und Siedepunkte nicht nur qualitativ gleich laufen, sondern daß auch quantitative Beziehungen zutage liegen, indem große und kleine Differenzen in den einzelnen Reihen einander entsprechen; oder mit anderen Worten, die Verhältniszahlen SP:FP zeigen innerhalb der einzelnen Reihen eine gewisse Neigung zur Konstanz.

Ausgedehnter Vergleich von Siedepunkten organischer Verbindungen hat nun eine große Zahl von Regelmäßigkeiten zutage gefördert, die zum Teil ziemlich allgemeine Gültigkeit haben. Zunächst wurde von H. KOPP¹⁷¹ erkannt, daß in homologen Reihen gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung gleiche Siedepunktunterschiede entsprechen. Einige Zahlen mögen den Gültigkeitsbereich dieser Angabe illustrieren:

Normale Paraffine			Normale Alkohole		
		Diff.			Diff.
C ₄ H ₁₀	1°	37°	C ₂ H ₆ O	78,4°	18,6°
C ₅ H ₁₂	38°	32°	C ₃ H ₈ O	97,0°	19,0°
C ₆ H ₁₄	70°	29°	C ₄ H ₁₀ O	116,6°	21,0°
C ₇ H ₁₆	99°	25°	C ₅ H ₁₂ O	137,0°	19,6°
C ₈ H ₁₈	124°	4 · 19°	C ₆ H ₁₄ O	156,6°	2 · 17,7°
⋮			⋮		
C ₁₂ H ₂₆	202°	4 · 19°	C ₈ H ₁₈ O	192,0°	
⋮					
C ₁₆ H ₃₄	278°				

Normale Fettsäuren			Normale Äthylester		
		Diff.			Diff.
C ₃ H ₄ O ₂	118,0°	22,6°	C ₄ H ₈ O ₂	77,2°	21,9°
C ₃ H ₆ O ₂	140,6°	22,6°	C ₅ H ₁₀ O ₂	99,1°	21,9°
C ₃ H ₈ O ₂	163,2°	21,3°	C ₆ H ₁₂ O ₂	121°	2 · 23°
C ₅ H ₁₀ O ₂	184,5°	20,0°	⋮		
C ₆ H ₁₂ O ₂	204,5°	15,5°	C ₈ H ₁₆ O ₂	167°	20°
C ₇ H ₁₄ O ₂	220,0°	13,0°	C ₉ H ₁₈ O ₂	187°	20°
C ₈ H ₁₆ O ₂	233,0°	11,0°	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	207°	20°
C ₉ H ₁₈ O ₂	244,0°		C ₁₁ H ₂₂ O ₂	227°	16°
			C ₁₂ H ₂₄ O ₂	243°	

¹⁷⁰ Nach RUFF, Ber. 1905, 3603.

¹⁷¹ Lieb. Ann. 41, 86, 169 (1842) u. s. w.

Normale Acetate

		Diff.
$C_4H_8O_2$	77,2 ⁰	24,8 ⁰
$C_5H_{10}O_2$	102,0 ⁰	23,1 ⁰
$C_6H_{12}O_2$	121,1 ⁰	23,3 ⁰
$C_7H_{14}O_2$	148,4 ⁰	20,3 ⁰
$C_8H_{16}O_2$	168,7 ⁰	
⋮	⋮	2 · 19,2 ⁰
$C_{10}H_{20}O_2$	207,0 ⁰	

Aus diesen Zahlen und vielen anderen, hier nicht mitgeteilten, lassen sich folgende Regeln ablesen:

1. Die Siedepunktserhöhung für jede hinzutretende Methylengruppe CH_2 wird mit steigendem Molgewicht im allgemeinen immer kleiner, jedoch wird die Abnahme selbst auch immer kleiner.
2. Gleicher Zusammensetzung entsprechen nicht gleiche Siedepunkte; denn die Verbindung $C_4H_8O_2$ z. B. siedet als normale Säure bei 163,2⁰, als Ester (normaler Äthylester = normales Acetat) bei 77,2⁰.
3. Gleich zusammengesetzte (isomere) Ester haben um so höheren Siedepunkt, je mehr ihres Kohlenstoffes im Alkoholradikal sitzt.

Es machen sich also sehr deutlich konstitutive Einflüsse auf die Siedepunkte bemerkbar. Es ist deshalb möglich, innerhalb engerer Grenzen aus beobachteten Siedepunkten Konstitutionsfragen zu lösen. Die Siedepunkte erweisen sich demnach in gewissem Grade als additive Eigenschaften mit konstitutiver Beeinflussung. Andeutungen, die Siedetemperatur eines Stoffes ohne Beziehung auf andere Stoffe lediglich aus seiner Zusammensetzung und seiner Konstitution zu berechnen, fehlen jedoch noch gänzlich. Warum Wasser gerade bei 100⁰ siedet, und nicht bei -100⁰ oder +1000⁰, ist in keiner Weise ersichtlich.

109. Verdampfungswärme flüssiger Stoffe. Jede Flüssigkeit, die verdampft, sei es im leeren, sei es im gaserfüllten Raume, kühlt sich ab. Der Verdampfungsvorgang ist demnach ersichtlich mit Verbrauch von Wärme verbunden. Der Wärmeverbrauch zeigt sich einerseits der entwickelten Dampfmenge proportional, andererseits ist er abhängig von der Art des Stoffes, ferner auch von der Arbeitstemperatur. Gleichet man den Wärmeverbrauch während des Verdampfens durch Wärmezufuhr aus, so verschwindet diese Wärme gleichsam, indem sie keine durch das Thermometer nachweisbare Temperaturerhöhung hervorruft, sie wird „latent“, gebunden, wie man es nannte. Diese „latente Verdampfungswärme“ kommt wieder zum Vorschein, wenn man die Verdampfung rückgängig macht, z. B. durch Wärmeentziehung.

110. Bestimmung der Verdampfungswärme.¹⁷² Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit kann auf zwei Wegen bestimmt werden. Man ermittelt entweder, wieviel der Flüssigkeit durch eine bekannte Wärmemenge zum Verdampfen gebracht wird, oder man mißt die Wärme, welche entsteht, wenn eine bekannte Dampfmenge zur Flüssigkeit kondensiert wird.

¹⁷² F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik (10), 209 f.; OSTWALD-LUTHER, Messungen, 207 ff.

111. Molare Verdampfungswärme. Früher wurde in der Regel die „spezifische Verdampfungswärme“ bestimmt, das heißt die Wärmemenge, welche erforderlich ist, ein Gramm des Stoffes unter Atmosphärendruck, bei Siedetemperatur, zu verdampfen. Für den Chemiker ist es natürlich richtiger, diese Zahl mit dem Molgewicht zu multiplizieren, wodurch die „molare Verdampfungswärme“ erhalten wird. Diese Zahlen beziehen sich dann auf chemisch vergleichbare Mengen und auf gleiche Dampfvolume, natürlich gemessen unter gleichen Bedingungen.

Die zahlreichen Bestimmungen von molekularen Verdampfungswärmen haben nun einen ebenso einfachen wie merkwürdigen Satz zutage gefördert, der nach seinem Entdecker¹⁷³ die TROUTON'sche Regel genannt wird. Diese Regel lautet: „Die molekularen Verdampfungswärmen der Stoffe sind den absolut gezählten Siedetemperaturen proportional“. Die folgenden Zahlen mögen zeigen, inwieweit der Satz zutrifft:

Stoff	Formel	Mol. Verd.- Wärme	Siedetemp. T	M.-V.-W. T
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	6607	304,8	21,68
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	7178	330,1	21,75
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	7920	352,7	22,21
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	8130	375,7	21,64
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	6985	327,3	21,34
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	7754	350,2	22,14
Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	8345	372,2	22,43
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	7938	353,9	22,43
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	8486	374,3	22,68
Benzol	C_6H_6	7364	353,2	20,84
Toluol	C_7H_8	7894	383,8	20,57
Pyridin	C_5H_5N	8009	390,0	20,53
Wasser	H_2O	9661	373,0	25,90
Methylalkohol	CH_4O	8441	339,0	24,90
Äthylalkohol	C_2H_6O	9961	351,3	28,34
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	7991	404,4	19,76
Ameisensäure	CH_2O_2	4770	372,0	12,82
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	5389	391,5	13,77
(Essigsäure)	$\frac{3}{2}C_2H_4O_2$	8084	391,5	20,66)

Die molekularen Verdampfungswärmen sind in gewöhnlichen Kalorien wiedergegeben, das heißt in bei Zimmertemperatur bestimmten Grammkalorien.

Die Zahlen, die nach Versuchen von R. SCHIFF¹⁷⁴, W. LOUGUININE¹⁷⁵ und MARSHALL und RAMSAY¹⁷⁶ berechnet sind, schwanken bei den meisten Stoffen um 20 bis 22. Die zuletzt aufgeführten Hydroxylverbindungen jedoch zeigen starke Abweichungen: Wasser und die niederen Alkohole zeigen viel zu große Werte, die beiden Fettsäuren umgekehrt viel zu kleine Werte.

¹⁷³ TROUTON, Phil. mag. (5) 18, 54 (1884).

¹⁷⁴ Lieb. Ann. 234, 338 (1886).

¹⁷⁵ Arch. sc. phys. nat. Genève 9, 5 (1900).

¹⁷⁶ Phil. Mag. (5) 41, 38 (1896).

Es sind das nun dieselben Flüssigkeiten, von welchen wir schon früher (Seite 67) gesehen haben, daß sie auch bezüglich der Oberflächenspannung sich abnorm verhielten. Der abnorme Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung ließ uns schließen, daß Wasser, die niederen Alkohole und Säuren der Fettreihe als Flüssigkeiten assoziiert sind. Nun zeigen Wasser und die niederen Alkohole aber doch als Dampf normale Dampfdichte. Demnach wird beim Verdampfen nicht nur Wärme verbraucht, um die Molekeln aus dem Flüssigkeitsverbande herauszuarbeiten, es wird auch Wärme verbraucht, um die assoziierten Flüssigkeitsmolekeln zu zerlegen. Deshalb fällt bei diesen Stoffen die Verdampfungswärme und mit ihr der Quotient $M \cdot V \cdot W : T$ zu groß aus. Amylalkohol ist, wie die anderen höheren Alkohole, nicht mehr merklich assoziiert, er verhält sich deshalb bezüglich der Verdampfungswärme normal.

Ameisensäure und Essigsäure sind nun als Flüssigkeiten ebenfalls assoziiert, und doch zeigt ihre Verdampfungswärme sehr starke Abweichungen in gerade entgegengesetzter Richtung. Die Erklärung hierfür liegt auf der Hand. Die Dampfdichtebestimmung der Essigsäure bei Siedetemperatur — Ameisensäure verhält sich analog — ergibt die Zahl 90, bezogen auf das Normalgas, während die Formel $C_2H_4O_2$ nur 60 verlangt. Die Essigsäure besitzt also beim Kochen als Dampf teilweise komplexe Molekeln, so daß ihr Durchschnittsmolegewicht nicht 60 ist, wie in der Tabelle oben angenommen, sondern 90. Setzt man nun dies wirkliche Molegewicht in die Rechnung ein, so ergibt sich für den Quotienten $M \cdot V \cdot W : T$ der durchaus normale Wert 20,66. Analog gibt auch Ameisensäure einen normalen Wert, wenn man in die Rechnung statt der theoretischen Dampfdichte die experimentell gefundene einsetzt.

Die TROUTON'sche Regel schließt sich demnach der Wahrheit im allgemeinen recht gut an. Sie gestattet deshalb Verdampfungswärmen, deren ja verhältnismäßig nur wenige bestimmt sind, von Stoffen zu berechnen, von welchen man das Molegewicht und den Siedepunkt kennt. Und zwar kann man im allgemeinen annehmen, daß die Rechnung von der Wahrheit im Durchschnitt nicht mehr als etwa 5% abweichen wird.

Es liegt nahe, nach der Ursache des starken Wärmeverbrauches beim Verdampfen der Flüssigkeiten zu fragen. Zunächst hat man hierbei zu berücksichtigen, daß das Verdampfen mit sehr beträchtlicher Volumvermehrung verbunden ist, so daß der Atmosphärendruck über ein großes Volum hin zu überwinden ist, was mit entsprechendem Energieverbrauch verknüpft ist. Andererseits müssen bei allen Flüssigkeiten die Anziehungskräfte überwunden werden, welche die Molekeln des Stoffes im Flüssigkeitsverbande festhalten, und schließlich wird noch Energieverbrauch bei solchen Flüssigkeiten eintreten, welche — wie Wasser und Alkohole — als Flüssigkeiten kompliziertere Molekeln besitzen als in Dampfform.

Es läßt sich nun leicht mit genügender Annäherung ermitteln, wie sich die gesamte Verdampfungswärme aus diesen Summanden zusammensetzt.

Wenn sich z. B. 1 Volum Wasser von $100^\circ C$. unter Atmosphärendruck in Wasserdampf von 100° verwandelt, so nimmt letzterer 1696 Volume ein. Das Volum des Wassers verschwindet demnach praktisch gegen das des Wasserdampfes, und ähnlich ist das Verhältnis bei anderen

Flüssigkeiten. Man kommt also der Wahrheit genügend nahe, wenn man sagt, daß der Dampf bei seiner Entwicklung den Atmosphärendruck über das ganze Volum hin überwunden hat, welches er einnimmt, während streng genommen nur die Differenz von Dampfolum und Flüssigkeitsvolum in Betracht kommt.

Die molekulare Verdampfungswärme bezieht sich nun, der Definition entsprechend, auf je ein Mol (Grammmolekulargewicht) der fraglichen Stoffe. Die verschiedenen Stoffe in Mengen von je einem Mol nehmen aber nach dem AVOGADRO'schen Satz in Dampfform unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur gleiche Räume ein, und zwar, wie wir auf Seite 36 sahen, $22412 \frac{T}{273,09} \cdot \frac{76}{p}$ ccm.

112. Die Gaskonstante R. Nach dem GAY-LUSSAC'schen Gesetz war (siehe Seite 27) für eine beliebig gegebene Menge eines Gases

$$(p \cdot v)_T = kT,$$

also das Produkt $p \cdot v$ ist proportional der (absoluten) Temperatur T und einer Konstanten, die mit der gegebenen Gasmenge veränderlich und dieser proportional ist. Nehmen wir nun statt der beliebigen Gasmenge ein Mol des Gases, so nimmt auch die Konstante k einen bestimmten Wert an. Diese auf das Mol bezogene Konstante bezeichnet man mit R . Um diese in Zahlen auszudrücken, ist in vorstehende Gleichung nach Obigem einzusetzen $p =$ Druck von 76 cm Quecksilber, $v = 22412$ ccm und $T = 273$. Da die Zahl jedoch dem CGS-System entsprechen soll (siehe Seite 156), so ist der Druck p in Dynen auszudrücken. Der Druck von 76 cm Quecksilber entspricht $76 \cdot 13,596^{177} = 1033,3$ g, der Anziehungskraft der Erde entsprechen 980,6 Dynen (Seite 156), also ist $p = 1033,3 \cdot 980,6 = 1013250$ Dynen zu setzen. Es ist demnach

$$1013250 \cdot 22412 = R \cdot 273,09$$

oder

die **allgemeine Gaskonstante**

$$R = 83\,155\,000 \text{ (in Erg)}$$

$$(\log = 91989)$$

$$\text{oder rund } R = 8,316 \cdot 10^7.$$

Das Produkt $p \cdot v$, also auch die bei der Verdampfung durch Überwindung des Atmosphärendruckes zu leistende Arbeit, ist nach dem GAY-LUSSAC'schen Satze proportional der Temperatur T , es sind deshalb, wenn 1 Mol Dampf bei T^0 gebildet werden,

$$83155000 \cdot T \text{ Erg}$$

zu leisten. Weiter oben aber ist die molekulare Verdampfungswärme der Stoffe, dem bisherigen Brauche folgend, in „gewöhnlichen“, das heißt Zimmertemperatur-Kalorien, angegeben worden. Es ist aber

$$1 \text{ Kalorie} = 41890000 \text{ Erg}^{178},$$

so daß die in Kalorien ausgedrückte Arbeit, welche zu leisten ist, wenn

¹⁷⁷ 13,596 = Volumgewicht des Quecksilbers.

¹⁷⁸ Mittel der Bestimmungen nach NERNST, Z. f. El. 10, 629 (1904).

sich 1 Mol Dampf gegen den Atmosphärendruck bei T Grad entwickelt, ist

$$\frac{83155000}{41890000} \cdot T = 1,985 T \text{ Kalorien.}$$

Für Methylformiat, das nach oben mitgeteilter Tabelle einen normalen, dem Mittel nahe kommenden Quotienten molekularer Verdampfungswärme: Siedetemperatur von 21,68 und die Siedetemperatur 304,8° (abs.) hat, ist demnach bei Entwicklung eines Moles Dampf die äußere Arbeit $1,985 \cdot 304,8 = 605,1$ Kalorien zu leisten, das ist aber von dem Gesamtwärmeverbrauch des Verdampfens, 6607 Kalorien, nur etwa der 11. Teil. Ähnlich sind die Verhältnisse beim Wasser, das 9661 Kalorien in Summa, 746 Kalorien für äußere Arbeit braucht. Hier macht letztere Zahl nur den 13. Teil der Summe aus, vermutlich deshalb, wie schon oben angegeben wurde, weil noch Wärme zur Trennung der assoziierten Flüssigkeitsmolekeln verbraucht wird.

Die Angabe, daß zur Bildung eines Moles Dampf ganz allgemein (rund) 2 · T Kalorien verbraucht werden, trifft natürlich nur zu, wenn das Mol Dampf den normalen Raum, $22,4 \cdot \frac{T}{273}$ l, einnimmt. Trifft das, wie bei der Essigsäure, infolge von Assoziation nicht zu, so ist auch die Arbeitsleistung entsprechend geringer. Da die Essigsäure beim Siedepunkt die Dampfdichte 90 statt 60 zeigt, so besteht ihr Dampf aus $\frac{1}{3}$ Molekeln $C_2H_4O_2$ und $\frac{2}{3}$ Molekeln $2(C_2H_4O_2)$, so daß er nur $\frac{2}{3}$ des normalen Raumes einnimmt. Zu seiner Entwicklung sind deshalb auch nur $\frac{2}{3} \cdot 2 \cdot T = \frac{2}{3} \cdot 2 \cdot 391,5 = 522,0$ Kalorien verbraucht worden. Das ist von dem Gesamtverbrauch 5389 Kalorien wieder etwa der 11. Teil.

113. Gaskonstante R in verschiedenen Einheiten. Vorstehend ist die Gaskonstante R in Erg, den absoluten Einheiten der Energie, ausgedrückt worden. Im praktischen Gebrauch finden sich aber häufig noch andere Einheiten als Bezugsgröße, so daß es zweckmäßig erscheint, gleich hier die Zahl R in diesen Einheiten auszudrücken.

Statt der Dyne wird am häufigsten die Gravitationseinheit benutzt, wo als Einheit der Druck dient, den ein Gramm unter dem Einfluß der Erdanziehung auf 1 qcm ausübt. Es ist dann in die Gleichung $p \cdot v = RT$ einzusetzen

$$p = 76 \cdot 13,596 = 1033,3^{179};$$

$$v = 22412; T = 273,09,$$

woraus sich ergibt

$$R = 84802 \text{ (in Gravitationseinheiten).}$$

Häufig mißt man das Volum in Litern, den Druck in Atmosphären, so daß $p = 1$ und $v = 22,412$ zu setzen ist; dann wird

$$R = 0,08207 \text{ (in Liter-Atmosphären).}$$

Will man die Zahl in Wärmemaß ausdrücken, und zwar in bei 15° gemessenen Grammkalorien, so ist, wie schon oben angegeben, 1 Kalorie für 41890000 Erg zu setzen, so daß wird

$$R = \frac{83155000}{41890000} = 1,9851 \text{ (Grammkalorien).}$$

¹⁷⁹ 13,596 ist das Gewicht von 1 ccm Quecksilber.

Zum Schluß sollen hier diese in verschiedenen Einheiten ausgedrückten Werte für R noch einmal übersichtlich zusammengestellt werden. In der auf 1 Mol bezogenen Gasgleichung

$$p \cdot v = R \cdot T$$

ist

$$\begin{aligned} R &= 83155000 \text{ [Erg]} \quad (\log = 91989). \\ &= 84802 \text{ [Gravitat.-Einh.]} \quad (\log = 92841). \\ &= 0,08207 \text{ [Liter-Atmosph.]} \quad (\log = 91418). \\ &= 1,9851 \text{ [g-cal.]} \quad (\log = 29778). \end{aligned}$$

114. Die Beziehungen zwischen Gas- und Flüssigkeitszustand. Die kritischen Erscheinungen. Erhitzt man eine Flüssigkeit unter ihrem eigenen Dampfdruck immer höher, so dehnt sie sich einerseits durch die Erwärmung immer mehr aus, andererseits wird sie durch den ständig steigenden Dampfdruck immer stärker komprimiert. Wie die früher (Seite 48f.) mitgeteilten Zahlen ohne weiteres erkennen lassen, überwiegt aber die Volumvermehrung durch steigende Temperatur ganz beträchtlich die Volumverminderung durch den steigenden Dampfdruck, so daß in Summa das Volumgewicht der unter eigenem Dampfdruck stehenden Flüssigkeit mit steigender Temperatur immer kleiner wird.

Andererseits ändert auch der Dampf über der Flüssigkeit mit steigender Temperatur seine Dichte. Einerseits wird zwar die Dichte der Dämpfe und Gase durch Erhöhung der Temperatur kleiner, diese Wirkung wird hier jedoch weit überkompensiert durch die Erhöhung des Dampfdruckes der Flüssigkeiten mit der Temperatur, so daß in Summa die Konzentration der Dämpfe über den Flüssigkeiten mit steigender Temperatur rasch wächst.

Wenn nun das Volumgewicht der Flüssigkeit immer kleiner, das des Dampfes immer größer wird, so ist der Fall denkbar, daß bei genügend hoher Temperatur der Unterschied überhaupt verschwindet. Daß dieser Fall tatsächlich erreichbar ist, zeigen die folgenden, für Kohlendioxyd geltenden Zahlen, die nach Versuchen ANDREWS' berechnet worden sind:

t°	Atm.	Volum-Gewicht		
		flüssig	Dampf	Verhältn.
9,1	45	0,891	0,142	6,27
13,5	50	0,867	0,167	5,20
17,7	55	0,817	0,194	4,21
21,6	60	0,742	0,225	3,30
25,6	65	0,613	0,265	2,31
29,0	70	0,458	0,316	1,45
30,9	73	0,350	0,350	1,00

In der ersten Spalte ist die Versuchstemperatur, in der zweiten der Dampfdruck des flüssigen Kohlendioxydes bei diesen Temperaturen aufgeführt. Die dritte Spalte gibt das Volumgewicht der Flüssigkeit, die vierte das des gesättigten Dampfes über der Flüssigkeit und die fünfte das Verhältnis beider Volumgewichte.

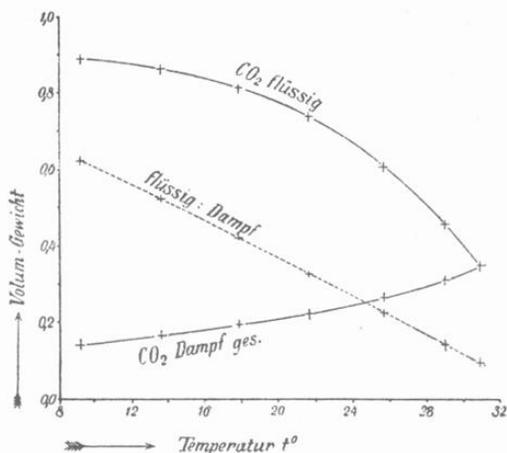


Fig. 28.

Dichte des Kohlendioxides als Flüssigkeit und als gesättigter Dampf bei 9° bis 31° C.

Flüssigkeiten beobachteten. In der Tat ergibt die Kurve für Zimmertemperatur einen Ausdehnungskoeffizienten von 0,021, der also 120mal so groß ist, als der des Wassers gleicher Temperatur (0,00018), und 6mal so groß als der der Gase (0,00366).

Die Volumgewichtskurve des gesättigten Dampfes von Kohlendioxyd steigt in schwacher Krümmung mit zunehmender Temperatur gleichmäßig an, und bei einer Temperatur von 30,9° treffen sich beide Kurven im scharfen Winkel bei einer Dichte von 0,35.

Auch die Abhängigkeit des Verhältnisses der Volumgewichte flüssig und dampfförmig von der Temperatur ist in der Figur graphisch dargestellt, wobei die durch 10 dividierten Verhältniszahlen als Ordinaten eingetragen sind. Die gestrichelte Verbindung der Punkte ist eine fast ganz gerade Linie, das Verhältnis der Volumgewichte ändert sich also proportional der Temperatur, bei 30,9° schneidet die Linie die Abszisse 1, das heißt hier ist die Dichte des flüssigen der des gasförmigen Kohlendioxydes gleich geworden.

Beobachtet man nun Kohlendioxyd, das, teils flüssig, teils dampfförmig, in ein Glasrohr eingeschmolzen ist, bei steigender Temperatur, so zeigt sich bei Zimmertemperatur die sehr bewegliche Flüssigkeit gegen den Dampf durch einen scharfen Meniskus (Grenzfläche) abgegrenzt. Die Flüssigkeit steigt beträchtlich an den benetzten Glasflächen empor und ist sehr gut sichtbar, da ihr Lichtbrechungsvermögen viel größer ist, als das des darüberstehenden Dampfes. Steigt die Temperatur, so wird die Flüssigkeit beweglicher, der Meniskus flacher und undeutlicher, weil die Lichtbrechung von Flüssigkeit und Dampf einander näher rücken. Bei 30° ist der Meniskus undeutlich, unregelmäßig, er beginnt zu wallen, bei 30,9° ist er nicht mehr wahrnehmbar: die Dichten sind oberhalb und unterhalb der Stelle, wo der Meniskus verschwand, gleich geworden, mit ihnen aber auch die anderen Eigenschaften des vorher flüssigen und dampfförmigen Dioxydes. Die Gleichheit der Lichtbrechung zeigt sich an dem Unsichtbarwerden des Meniskus. Die Gleich-

B

heit des Lösungsvermögens für fremde Stoffe ist erwiesen.¹⁸⁰ Kurz, bei 30,9° werden flüssiges Kohlendioxyd und sein gesättigter Dampf identisch. Die Temperatur von 30,9°, bei welcher dieses höchst bemerkenswerte Resultat erreicht wird, bezeichnet man als die „kritische Temperatur“ des Kohlendioxydes. Den Druck von 73 Atmosphären, welcher bei dem Erreichen der kritischen Temperatur herrscht, nennt man den „kritischen Druck“. Das „kritische Volum“ ist das Volum, welches 1 Mol des Stoffes bei der kritischen Temperatur unter dem kritischen Druck einnimmt. Hierunter seien zunächst die „kritischen Daten“ einiger wichtiger Stoffe zusammengestellt, und zwar sind die Stoffe nach steigenden kritischen Temperaturen angeordnet.

115. Kritische Daten einiger Stoffe.

	Krit. Temp.	Krit. Dr.	Krit. Vol.	Siede-Temp.
Wasserstoff	— 234,5	20,0	—	— 252
Stickstoff	— 146,0	33,0	103	— 194
Kohlenoxyd	— 139,5	35,5	—	— 190
Sauerstoff	— 118,0	50,0	—	— 180
Äthylen	+ 10,1	51,0	127	— 102
Kohlendioxyd	+ 30,9	73,0	147	(— 80)
Stickoxydul	36,4	73,1	107	— 89,8
Schwefeldioxyd	155,4	78,9	116	— 8
Äthyläther	194,4	35,6	301	+ 35
Äthylalkohol	243,6	62,8	160	+ 78,3
Schwefelkohlenstoff	277,7	78,1	215	+ 47
Benzol	288,5	47,9	220	+ 80,5
Brom	302,2	—	135	+ 60
Essigsäure	321,5	57,0	147	+ 118
Wasser	365,0	200,0	420	+ 100

In den Spalten sind der Reihe nach aufgeführt die kritische Temperatur, der kritische Druck, das kritische Volum und zuletzt die gewöhnliche Siedetemperatur, also die Temperatur, bei welcher die Stoffe als Flüssigkeiten den Dampfdruck einer Atmosphäre zeigen. Nur für Kohlendioxyd bezieht sich die Siedetemperatur auf den festen Stoff, da hier der Schmelzpunkt ausnahmsweise höher liegt, als der Siedepunkt der Flüssigkeit, letzterer somit nicht bestimmbar ist.

Die Stoffe sind, wie erwähnt nach steigenden kritischen Temperaturen geordnet. Damit ist gleichzeitig, wie die letzte Spalte zeigt, im großen und ganzen auch eine Anordnung nach steigenden Siedepunkten gegeben. Hierauf ist noch zurückzukommen. Die kritischen Temperaturen umspannen, wie die Siedetemperaturen, den Bereich der ganzen Temperaturskala. Die kritischen Drucke variieren verhältnismäßig wenig, weder abnorm große noch abnorm kleine Zahlen kommen hier vor. Die meisten liegen um 60 Atmosphären herum, für nahe verwandte Stoffe sind sie wenig verschieden. Die kritischen Volume lassen vielfache Beziehungen erkennen zum Molvolum der Stoffe bei den Siedetemperaturen.

Die Erscheinungen, welche an einer Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur wahrnehmbar sind, sind schon 1822 von CAGNIARD-LATOUR

¹⁸⁰ P. VILLARD, Ann. chim. phys. (7), 10, 387 ff. (1897), HANNEY u. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. 30, 178, 484 (1880).

beobachtet worden. Sie erklären viele Mißerfolge, welche man bei Versuchen, gewisse Gase zu verflüssigen, gehabt hatte; denn eine Anzahl von Gasen, namentlich Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, konnten trotz Aufwendung enormer Drucke doch nicht verflüssigt werden. Man glaubte deshalb, daß diese Stoffe den flüssigen Zustand überhaupt nicht annehmen könnten, und nannte sie deshalb permanente Gase. Obige Tabelle zeigt nun aber, daß dies gerade die Gase sind, deren kritische Temperaturen unter -100° liegen, da jedoch die Arbeitstemperaturen weit höher lagen, so konnte eine Verflüssigung notwendig nicht zur Beobachtung gelangen, da für diese Stoffe bei den fraglichen Temperaturen ein Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit nicht besteht. Erst wenn man unterhalb der kritischen Temperatur arbeitet, kann man erwarten, bei genügend hohem Drucke ein Gas sich stets zur Flüssigkeit verdichten zu sehen.

116. Isothermen des Kohlendioxydes. Diese wichtigen Verhältnisse mögen an dem weitgehend untersuchten Beispiel des Kohlendioxydes näher erörtert werden, und zwar wollen wir das Verhalten dieses Gases mit dem eines idealen Gases vergleichen. Von jedem beider Gase sperren wir je 1 Volum bei 0° und 1 Atmosphäre Druck ab. Beide Gase werden nun zunächst auf eine etwas erhöhte Temperatur, z. B. $48,1^{\circ}$, erhitzt und steigenden Drucken unterworfen. Die Volume, welche bei den verschiedenen Drucken zur Beobachtung gelangen, sind in umstehender Figur 29 graphisch dargestellt, und zwar sind die Volume in Tausendsteln des Anfangsvolums als Abszissen eingetragen, die Drucke als Ordinaten. Für das ideale Gas ergibt sich so die ganz rechts oben in der Figur liegende Isotherme (siehe Seite 25), deren Punkte der Gleichung

$$v = v_0 \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{321,2}{273,1}$$

entsprechen, worin ist

- v das abgelesene Volum,
- v_0 das Anfangsvolum (0° , 1 Atmosphäre),
- p der Druck in Atmosphären,
- 321,2 die Arbeitstemperatur ($273,1 + 48,1$).

Die Isotherme gleicher Temperatur ($48,1^{\circ}$) für Kohlendioxyd liegt aber viel weiter links, denn dieses Gas ist ja, wie wir früher schon sahen, viel stärker komprimierbar, als das ideale Gas. Doch abgesehen von dieser starken Verschiebung nach links zeigt die Isotherme ($48,1^{\circ}$) des Kohlendioxydes etwa dieselbe Gestalt wie die des idealen Gases.

Konstruieren wir nun aber die Isothermen für eine tiefere Temperatur, z. B. $35,5^{\circ}$, so ändern sich die Verhältnisse ganz wesentlich. Die Isotherme des idealen Gases — sie ist in der Figur fortgelassen, um die Linien nicht zu sehr zu häufen — zeigt natürlich den normalen Verlauf dicht links neben der ersten Isotherme, aber die Isotherme des Kohlendioxydes zeigt mit steigendem Druck immer abnormer werdende Kompressibilität, die um 80 Atmosphären herum am stärksten ist, um oberhalb 85 Atmosphären sehr schnell sehr klein zu werden. Die Isotherme zeigt deshalb zwischen den Drucken 80 und 85 Atmosphären eine starke Ausbauchung nach links, die Kurve besitzt zwei Wendepunkte.

Analoge, aber immer stärker werdende und bei immer kleineren Drucken eintretende Ausbauchungen besitzen nun die Isothermen bei $32,5^{\circ}$; $31,1^{\circ}$ und $30,9^{\circ}$. Bei letzterer Isotherme, der Isotherme der kritischen Temperatur, tritt zum erstenmal ein Punkt auf — in der

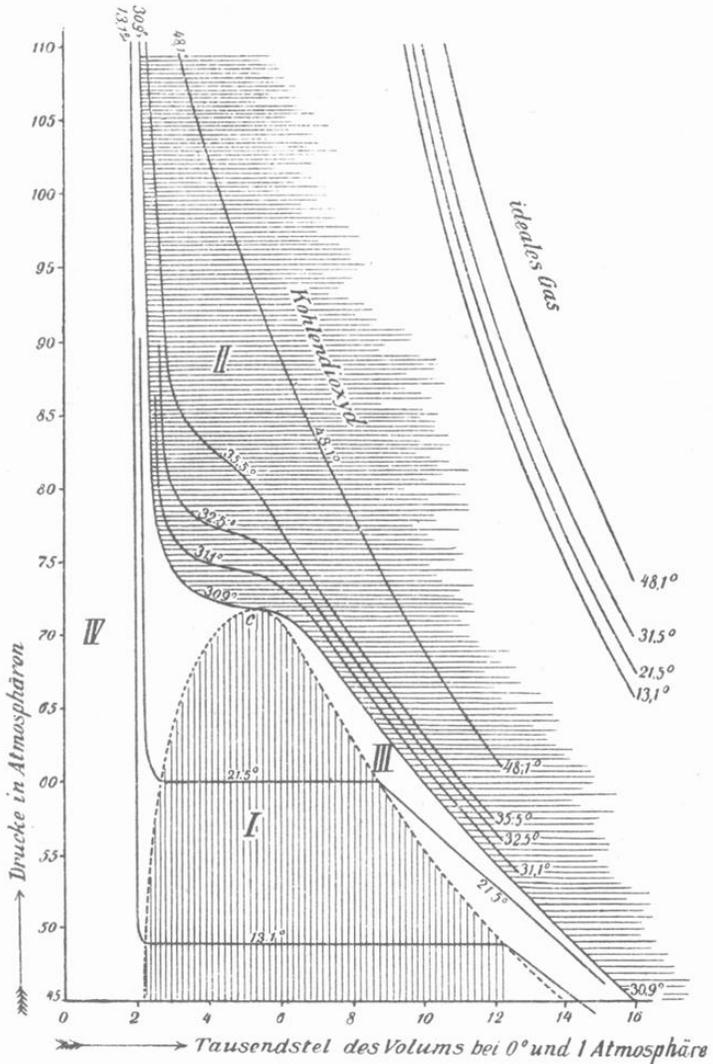


Fig. 29.

Isothermen des Kohlendioxydes und eines idealen Gases.

Figur mit *c* bezeichnet —, wo die Tangente an die Kurve eine horizontale, der Abszissenachse parallele Linie ist; das Verhältnis von Volumverminderung zur Drucksteigerung, der Kompressionskoeffizient, ist hier unendlich groß. Bei wenig höheren Drucken aber, von etwa 80 Atmosphären an, beginnt die Isotherme fast senkrecht und geradlinig zu verlaufen, die Kompressibilität des Gases wird hier von der Größenordnung derer von Flüssigkeiten.

Werden die Isothermen bei noch tieferer Temperatur, etwa bei $21,5^{\circ}$ konstruiert, so zeigt diejenige des Kohlendioxydes nichts Unregelmäßiges bis etwa 60 Atmosphären. Hier aber bricht die Linie plötzlich scharfwinklig zu einer horizontalen um. Das heißt, der Versuch, den Druck durch weitere Kompression zu steigern, gelingt zunächst nicht, vielmehr bewirkt die Kompression nur Volumverminderung ohne Drucksteigerung. Gleichzeitig aber macht sich eine neue Erscheinung bemerkbar: im Augenblick, wo der horizontale Teil der Isotherme auftritt, beginnt sich aus dem Kohlendioxydgas flüssiges Kohlendioxyd niederzuschlagen, das sich auf Kosten des Gases immer mehr vermehrt, je weiter wir bei fortgesetzter Kompression auf der Isotherme nach links fortschreiten. Im Moment, wo das letzte Gas verschwunden ist, biegt die Isotherme in scharfem Winkel nach oben um und geht in flachem Bogen in die fast senkrechte Isotherme der Flüssigkeiten über. Dieser flache Bogen zeigt, daß die Flüssigkeiten, wie schon früher erwähnt wurde, dicht unterhalb der Siedetemperatur stärker komprimierbar sind als sonst.

Die Isotherme von $13,1^{\circ}$ zeigt einen ganz analogen Verlauf, nur daß hier der horizontale Teil länger und der Übergang zum senkrechten Teil noch schärfer ist.

Die Isothermen des Kohlendioxydes teilen nun die Fläche der Figur in vier verschiedene Regionen.

Verbindet man die Enden der horizontalen Teile der Isothermen miteinander, so erhält man die vertikal schraffierte Region I, die Region, in welcher die Verbindung teils als Flüssigkeit, teils als gesättigter Dampf vorliegt.

Rechts und oben liegt die horizontal schraffierte Region II. Sie ist begrenzt durch die Isotherme der kritischen Temperatur $30,9^{\circ}$. Region I und II berühren sich nur im Punkte c, dem kritischen Punkt, dessen Lage die kritische Temperatur, das kritische Volum und den kritischen Druck angibt. In der Region II liegt der Stoff nur als Gas vor, das durch noch so großen Druck nicht verflüssigt werden kann.

Rechts unten zwischen der Region I und II liegt die Region III, die Region des „ungesättigten Dampfes“. Der Raum enthält hier im allgemeinen weniger Dampf, als er bei der fraglichen Temperatur enthalten könnte, deshalb wird er als ungesättigt bezeichnet.

Die Region IV endlich liegt links von Region I und II; sie ist die Region des Stoffes als Flüssigkeit.

Aus der Figur 29 kann man nun augenscheinlich alle Bedingungen ablesen, welche innegehalten werden müssen, damit eine gegebene Menge Kohlendioxyd in bestimmter Form erscheine. Umgekehrt kann die Erscheinungsform aus gegebenen Bedingungen abgelesen werden. Wir sind gewöhnt, bei der Überführung einer Flüssigkeit in Dampf — oder eines Dampfes in Flüssigkeit — vorübergehend Heterogenität eintreten zu sehen. Wenn wir z. B. Wasser durch Kochen in Dampf verwandeln, so ist zunächst noch flüssiges Wasser neben Dampf vorhanden, das System ist heterogen, es wird erst homogen in dem Moment, wo der letzte Tropfen Wasser verdampft ist. Das Diagramm des Kohlendioxydes lehrt uns aber, daß auch eine ganz homogene Überführung der Flüssigkeit in Dampf möglich ist.

Es sei uns eine gewisse Menge Kohlendioxyd von Zimmertemperatur unter 60 Atmosphären Druck gegeben; sie liegt als Flüssigkeit vor, wie das Diagramm zeigt. Wollte man nun unter konstantem Druck

direkt erwärmen, so würde der Stoff schon bei 21,5° heterogen werden, unter starker Volumvermehrung würde sich Dampf aus der Flüssigkeit entwickeln, bis alles verdampft ist. Wird aber zunächst der Druck über den kritischen (73 Atmosphären) erhöht, etwa auf 80 Atmosphären, so kann beliebig hoch erhitzt werden, bei konstant gehaltenem Druck, ohne daß irgendwo Inhomogenität wahrgenommen werden kann. Wird dann bei 50°, 60° oder einer anderen Temperatur oberhalb 30,9° der Druck wieder auf 60 Atmosphären verringert, so liegt jetzt das Dioxyd als Gas vor, denn man kann nun zu Atmosphärendruck und Zimmertemperatur übergehen, ohne irgendwo oder irgendwann eine Inhomogenität auftreten zu sehen. Der Unterschied ist eben der, daß man bei dem ersten Versuch bei 60 Atmosphären aus der Region IV, der Region der Flüssigkeit, in die Region II, die Region des Gases, nur gelangen konnte unter Durchquerung der Regionen I und III. Der zweite Versuch bei 80 Atmosphären Druck führt aber direkt aus Region IV nach Region II — und umgekehrt.

Die kritischen Erscheinungen geben uns nun noch ein Mittel an die Hand, die Begriffe Gas und Dampf zu präzisieren und so scharf zu unterscheiden. Wir bezeichnen Region II als die Region des Gases und Region III als die Region des Dampfes. Das Gas kann durch noch so großen Druck nicht verflüssigt werden, der Dampf ist durch Druck verflüssigbar; sie gehen ineinander über durch Änderung der Temperatur unter Überschreitung der kritischen.

117. Die van der Waals'sche Zustandsgleichung, ausgedehnt auf Flüssigkeiten. Wir haben früher gesehen, daß die Gase, namentlich in der Nähe ihrer Verflüssigung, auch nicht angenähert mehr der einfachen Gasgleichung

$$p \cdot v = R \cdot T$$

gehörten, daß aber die von VAN DER WAALS aufgestellte Gleichung (Seite 30)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

sich auch bei solchen Gasen den Beobachtungen noch vorzüglich anschließt, wo die Abweichungen von der einfachen Formel Hunderte von Prozenten betragen. Da sich nun weiter vorstehend gezeigt hat, daß unter gewissen Umständen der Unterschied zwischen flüssig und gasförmig durch kontinuierliche Übergänge verwischt wird, so drängt sich die Frage von selbst auf, ob die VAN DER WAALS'sche Gleichung nicht auch den Zustand von Flüssigkeiten wiedergibt. Es wird sich zeigen, daß diese Frage zu bejahen ist.

Wenn man z. B. für Kohlendioxyd aus den vorhandenen Messungen die Werte für a und b in der VAN DER WAALS'schen Gleichung ableitet und nun die Isotherme berechnet, so findet man gute Übereinstimmung zwischen der Rechnung und den gefundenen Linien, solange man oberhalb der kritischen Temperatur bleibt. Berechnet man aber eine Isotherme für eine tiefere Temperatur, z. B. für 13,1°, so stimmt Rechnung und Versuch in Zone III und IV wieder gut überein, in Zone I aber erscheint an Stelle der geraden Linie $a b$ die in Figur 30 gezeichnete, gebogene Linie $a c d e b$. Hier gehören also im allgemeinen zu einem Druck und einer Temperatur drei verschiedene Vo-

lumina. So schneidet die punktiert eingezeichnete, zum Drucke 50 Atmosphären gehörende Abszisse die Isotherme von 13,1° an drei Punkten, einmal in der Region IV, zweimal in der Region I. Zu zwei Drucken, deren Abszissen die Kurve in e und c tangieren, gehören 2 Volume, zu höheren und niederen Drucken immer nur je ein Volum. Die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

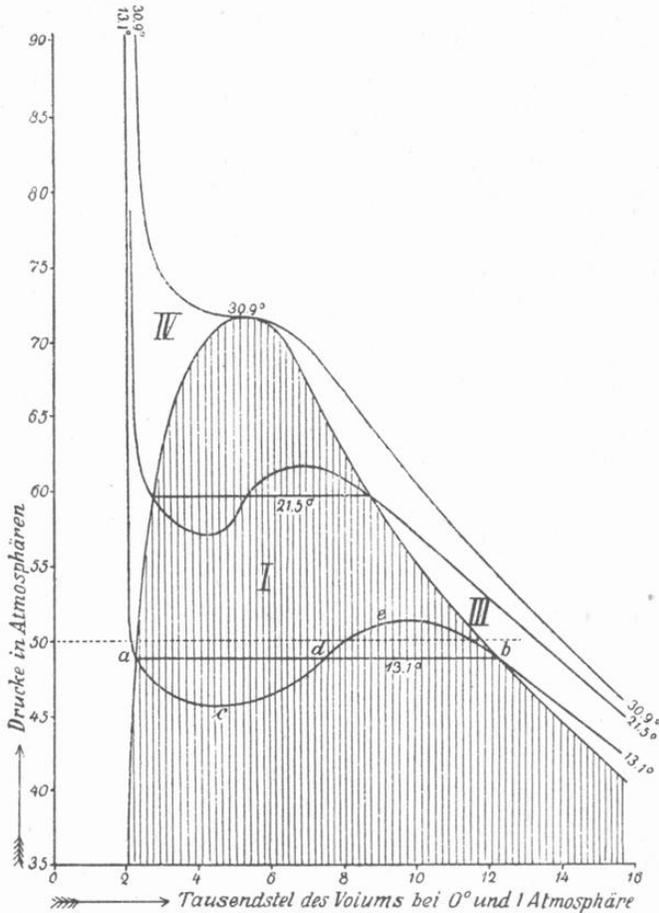


Fig. 30.

Isothermen des Kohlendioxydes nach der Gleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$.

läßt für jedes p immer nur 1 oder 3 v erwarten, denn sie ist nach v geordnet eine Gleichung 3. Grades

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0,$$

welche eine oder drei reelle Wurzeln für v liefern muß.

Es fragt sich nun, was die mehrfachen Volume für einen Druck und eine Temperatur wohl physikalisch zu bedeuten haben.

Zunächst ist einleuchtend, daß der horizontale Teil der Isothermen in der Region I nichts mit der VAN DER WAALS'schen Gleichung zu tun haben kann; denn diese Gleichung bezieht sich ja auf einen homogenen Stoff, die horizontale Linie aber entspricht einem heterogenen Zustande, wo ein flüssiger und ein dampfförmiger Stoff vorhanden ist. Nur die Linie *a c d e b* entspricht der homogenen Überführung der Flüssigkeit in Dampf. Eine solche Linie ist auch zum Teil realisierbar. Es ist bekannt und jedermann bezüglich des Wassers geläufig, daß Dämpfe unterkühlt und Flüssigkeiten überhitzt werden können. Das heißt, man kann ganz reinen, namentlich staubfreien und „trockenen“ Wasserdampf, der bei 100° unter Atmosphärendruck steht, unter höheren Druck bringen, ohne daß Kondensation, das heißt Ausscheidung von Wasser eintritt. Der Wasserdampf nimmt dann bei konstant gehaltener Temperatur natürlich ein kleineres Volum ein: diesem Zustande des unterkühlten Dampfes entspricht der von *b* nach *e* ansteigende Teil der Kurve. Andererseits kann man reine, namentlich luftfreie Wassertropfen, die unter Atmosphärendruck in Öl von 100° eingebettet sind, durch Verdünnen der Luft über dem Öl unter geringeren Druck bringen, ohne daß das Wasser Dampf ausscheidet. Die Druckverminderung wird aber eine, wenn auch geringe, Volumvermehrung des Wassers hervorrufen: diesem Zustande des überhitzten Wassers entspricht der von *a* nach *c* abfallende Teil der Kurve. Was aber der Teil *c d e* der Kurve bedeutet, ist einstweilen nicht ersichtlich. Ein System, das auf Volumverminderung mit Druckverminderung reagiert, wie es der Verlauf der Isotherme hier fordert, ist nicht bekannt und auch nicht wohl realisierbar.

E Eine weitere Diskussion der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung liefert noch viele interessante Resultate zutage, doch liegen dieselben zu weit außerhalb des Rahmens unserer Darstellung.¹⁸¹ Hier mag noch kurz angegeben werden, daß das von den Molekeln der Stoffe tatsächlich eingenommene Volum der vierte Teil von der „Volumkorrektion“ *b* in der VAN DER WAALS'schen Gleichung ist. Für die Praxis aber ergibt sich die einfache Regel, daß dieses Eigenvolum der Molekeln das 0,3fache von dem Volum ist, das die Flüssigkeiten beim Sieden unter Atmosphärendruck einnehmen.

118. Kinetische Vorstellungen über den Flüssigkeitszustand und das Verdampfen. In früheren Zeiten war die Vorstellung sehr verbreitet, der flüssige „Aggregatzustand“ gehe aus dem gasförmigen dadurch hervor, daß sich eine große Anzahl von Gasmolekeln zu „Flüssigkeitsmolekeln“ „aggregierten“. Die Tatsache jedoch, daß die VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung den gasförmigen und flüssigen Zustand mit im allgemeinen unveränderten Konstanten gleichmäßig umschließt, führt zu der Annahme, daß beide Zustände in der Regel bezüglich des Molekularzustandes nicht wohl verschieden sein können. Wir kommen hier also wieder zu dem Schluß, zu dem uns auch schon der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung führte, daß Gase und Flüssigkeiten, abgesehen von ganz bestimmten Ausnahmen, gleiche Molekeln besitzen.

¹⁸¹ Siehe hierüber W. NERNST, Theor. Chem. (4), 226 ff.

Es erscheint deshalb gerechtfertigt, die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie (siehe Seite 42ff.) auch auf die Flüssigkeiten zu übertragen.

Wir werden diese Vorstellungen zunächst dahin abzuändern haben, daß bei den Flüssigkeiten infolge des unverhältnismäßig kleineren Volums der Durchmesser der Molekeln im Vergleich zum gegenseitigen Abstand nicht mehr verschwindend klein ist. Andererseits ist die Molekelgeschwindigkeit proportional geblieben der Wurzel aus der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional der Wurzel aus der Masse der Molekeln. Deshalb ist zu schließen, daß die mittleren Weglängen der Flüssigkeitsmolekeln sehr viel kleiner geworden sind, als bei den Gasen gleicher Temperatur. Demnach muß die Zahl der von den Molekeln ausgeführten Stöße, das ist aber der von ihnen ausgeübte Druck, ganz ungeheuer gesteigert erscheinen. Man sollte deshalb erwarten, daß die Molekeln eines Flüssigkeitstropfens unter dem Einfluß dieses ganz ungeheuren Druckes sofort nach allen Seiten auseinanderfliegen müßten. Da dies aber bekanntlich keineswegs der Fall ist, so muß irgendeine andere Kraft vorhanden sein, die diesem Drucke das Gleichgewicht hält. Nun zwang uns schon das Verhalten der Gase bei höheren Drucken, eine zwischen den Molekeln wirksame Anziehungskraft anzunehmen, die die Wirkung des äußeren Druckes unterstützt und die Gase kompressibler erscheinen läßt, als sie eigentlich sein sollten. Diese Kraft wächst umgekehrt proportional dem Quadrate des Gasvolums — wie der Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ in der VAN DER WAALS'schen Gleichung angibt —, sie muß also sehr hohe Beträge annehmen, wenn das Volum so klein wird, wie es bei den zur Flüssigkeit komprimierten Gasen der Fall ist. Die im Innern der Masse befindlichen Molekeln werden zwar von diesen starken anziehenden Kräften deshalb wenig beeinflusst, weil die Kräfte im Durchschnitt von allen Seiten des Raumes gleichmäßig auf sie einwirken und sich deshalb gegenseitig aufheben, aber die in der Oberflächenschicht befindlichen Molekeln werden mit ungeschwächter Kraft nach innen gezogen. Diese nach innen wirkende Kraft subtrahiert sich demnach von dem nach außen wirkenden kinetischen Drucke. Es wird deshalb eine Temperatur geben, bei welcher die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeitsmolekeln, aus dem Innern kommend, die Oberfläche treffen, gerade durch die nach innen wirkende Anziehungskraft kompensiert werden kann. Dies wäre die kritische Temperatur. Bei tieferer Temperatur reicht die mittlere Wärmebewegung der Molekeln nicht aus, die Anziehungskraft zu überwinden, die von innen die Oberfläche treffenden Molekeln werden deshalb im Flüssigkeitsverbande festgehalten.

Nun ist aber infolge der unendlich variierenden Stöße die Geschwindigkeit der einzelnen Molekeln eine tatsächlich äußerst verschiedene, deshalb werden einzelne Molekeln auch bei durchschnittlich tieferer Temperatur, als der kritischen, doch mit so großer Geschwindigkeit von innen gegen die Oberfläche treffen, daß sie durchzubrechen vermögen und aus dem Flüssigkeitsverbande ausscheiden, was man als „verdampfen“ bezeichnet. Je höher die Temperatur wird, desto mehr Molekeln werden durchschnittlich die zum Durchbruch erforderliche Temperatur oder Geschwindigkeit besitzen, desto mehr werden also in der Zeiteinheit verdampfen: die Verdampfungsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur.

Aus der Tatsache, daß immer gerade die Molekeln ausbrechen, welche gerade die höchste Geschwindigkeit besitzen, folgt, daß die mittlere Geschwindigkeit der im Flüssigkeitsverbande zurückbleibenden Molekeln kleiner werden muß: die verdampfende Flüssigkeit kühlt sich ab, oder, was dasselbe ist, die bei konstanter Temperatur fortschreitende Verdampfung erfolgt unter Wärmeverbrauch.

Ist der Raum über einer verdampfenden Flüssigkeitsmenge unbegrenzt groß, so verdampft die Flüssigkeit vollständig. Ist aber der Dampfraum begrenzt, so werden die verdampften Molekeln in ihrem Zickzacklauf auch von Zeit zu Zeit wieder die Flüssigkeitsoberfläche treffen, in diese eindringen und so wieder in den Flüssigkeitsverband zurückkehren. Bei konstanter Temperatur ist die aus der Flächeneinheit der Flüssigkeitsoberfläche in der Zeiteinheit hervorbrechende Anzahl von Molekeln konstant, die auf die Flächeneinheit der Oberfläche in der Zeiteinheit wieder auftreffende Anzahl von Dampfmo- lekeln aber ist der Konzentration des Dampfes proportional. Deshalb muß es eine ganz bestimmte Dampfkonzentration geben, bei welcher sich die verdampfende Menge und die wieder von der Flüssigkeit aufgenommene Dampfmenge gerade das Gleichgewicht halten. Diese ganz bestimmte Dampfkonzentration ist aber nichts anderes, als die Dichte des gesättigten Dampfes bei der fraglichen Temperatur; sie ist proportional dem Dampfdruck der Flüssigkeit.

119. Oberflächenspannung der Flüssigkeiten. Aus der Molekularattraktion läßt sich nun auch die Erscheinung der Oberflächenspannung bei den Flüssigkeiten erklären. Wir nehmen an, daß die Molekularattraktion sich nur über einen gewissen Radius hin bemerkbar

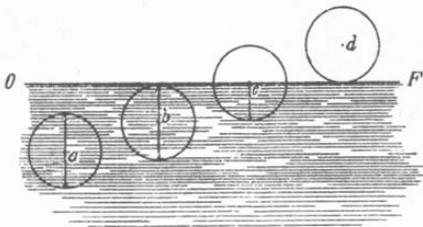


Fig. 31.
Wirkung der Molekularattraktion auf Molekeln in verschiedener Lage zur Flüssigkeitsoberfläche.

macht, der in beistehender Figur durch die Kreise angedeutet sei. Befindet sich nun eine Molekel so weit im Innern der Flüssigkeit, daß die Kugeloberfläche ihrer Molekularattraktion die Flüssigkeitsoberfläche O-F noch nicht berührt, wie es z. B. bei a der Fall ist, so kann sich diese Molekel noch frei nach allen Seiten hin bewegen, weil sich ja die allseits gleichmäßig auf sie einwirkenden Attraktionskräfte gegenseitig vollständig aufheben. Rückt aber die Molekel, wie es bei b geschehen ist, so nahe an die Oberfläche, daß die Kugeloberfläche der Molekularattraktion die Flüssigkeitsoberfläche gerade tangiert so trifft die weitere Bewegung nach der Oberfläche zu auf Widerstand, weil dann ein Teil der Molekularattraktionskugel aus der Flüssigkeit austritt, so daß die Resultierende aller Kräfte eine nach innen gerichtete Zugkraft ist. Das Maximum erreicht diese Resultierende augenscheinlich in dem Moment, wo die Molekel, wie es bei c dargestellt ist, gerade in die Flüssigkeitsoberfläche eintritt. In diesem Moment ist die Hälfte der anziehenden Kräfte überwunden, die von der Flüssigkeitsmasse überhaupt auf die herausgehende Molekel ausgeübt werden, die andere Hälfte ist noch zu überwinden, während die Molekel in die Lage d gelangt, wo die

Kugeloberfläche der Molekularattraktion die Flüssigkeitsoberfläche gerade noch tangiert. In dieser Lage wird aber die Molekel gerade eine der Einwirkung der Flüssigkeit entzogene freie Dampfmolekel. Mithin ist die Arbeit, welche aufgewandt werden muß, um aus der Lage b in die Lage d zu gelangen, durch die Verdampfungswärme gegeben. Der Übergang von der Lage b in die Lage c erfordert mithin die der halben Verdampfungswärme entsprechende Arbeitsleistung. Hieraus läßt sich wenigstens angenähert der „Oberflächendruck“ der Flüssigkeiten berechnen, also der Druck, welcher von der Oberfläche nach dem Innern wirkt, und so die aus der Wärmebewegung der Molekeln herrührende Expansivkraft kompensiert. Es mag dies an einem Beispiele gezeigt werden. Die molekulare Verdampfungswärme des Benzoles ist 7364 cal., sein Molvolum ist 88,6 ccm = 0,0886 l. Ist der zu findende Oberflächendruck in Atmosphären p, so ist dieser Druck p über das Volum 0,0886 l hin zu überwinden, wenn das Mol Benzol in die Oberfläche gedrückt werden soll, folglich sind p · 0,0886 Literatmosphären zu leisten. Es ist also

$$p \cdot 0,0886 = \frac{1}{2} \cdot 7364 \cdot \frac{1}{24,19},$$

da 1 Literatmosphäre 24,19 cal. gleich ist. Hieraus folgt

$$p = 1718 \text{ Atmosphären.}$$

Die Oberflächendrucke sind hiernach von ganz beträchtlicher Größenordnung; ähnlich werden sie aus dem Korrektionsglied $\frac{a}{v^2}$ der VAN DER WAALS'schen Gleichung hergeleitet.

120. Dimensionen der Molekeln. Aus Vorstehendem lassen sich nun noch sehr interessante Fragen über Dimensionen von Molekeln beantworten. Wie früher dargelegt wurde (Seite 65), ist die Oberflächenspannung eine leicht zu messende Größe. Aus der gemessenen Oberflächenspannung ergibt sich nun, daß z. B. beim Wasser die Bildung von 1 qcm Oberfläche einen Arbeitsaufwand von 77 Erg erfordert. Andererseits ist, wie soeben dargelegt wurde, der Aufwand an Arbeit, um 1 Mol Wasser aus dem Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche zu schaffen, gleich der halben molaren Verdampfungswärme, gleich $\frac{1}{2} \cdot 9661$ cal., oder $\frac{1}{2} \cdot 9661 \cdot 41890000 = 2,024 \cdot 10^{11}$ Erg. Da aber 1 qcm 77 Erg Arbeit verbraucht, so muß 1 Mol Wasser $2,024 \cdot 10^{11} : 77 = 2,628 \cdot 10^9$ qcm einnehmen. Diese $2,628 \cdot 10^9$ qcm wiegen 18,02 g und haben das Volumgewicht 1, es ist also, wenn h die Höhe der Schicht bedeutet,

$$h \cdot 2,628 \cdot 10^9 = 18,02$$

oder

$$h = 6,855 \cdot 10^{-9} \text{ cm.}$$

Die Höhe dieser Schicht kann man aber als obere Grenze für den Durchmesser der Wassermolekel ansehen, der wahre Durchmesser dürfte noch beträchtlich kleiner sein, da auch die Flüssigkeitsmolekeln den Raum nicht kontinuierlich erfüllen. Es ist sehr bemerkenswert, daß die hier für den Durchmesser der Wassermolekel errechnete Zahl $6,9 \cdot 10^{-9}$ cm der Größenordnung nach sehr gut übereinstimmt mit den Zahlen, welche sich aus der kinetischen Gastheorie und den Eigenschaften der

Gase für die Durchmesser der Gasmolekeln berechnen (z. B. $16 \cdot 10^{-9}$ cm als Durchmesser der Wasserstoffmolekel).

Diese gute Übereinstimmung ermutigt dazu, die Zahlen noch zu weiteren Rechnungen zu benutzen. Wenn die nebeneinander gelegten Molekeln einen Durchmesser von $6,855 \cdot 10^{-9}$ cm besitzen und dabei eine Fläche von $2,628 \cdot 10^9$ qcm bedecken, so ist die Zahl der Molekeln $2,628 \cdot 10^9 : (6,855 \cdot 10^{-9})^2 = 5,593 \cdot 10^{25}$, das Gewicht einer Molekel $18,02 : 5,593 \cdot 10^{25} = 3,22 \cdot 10^{-25}$ g. Das Gewicht einer Molekel vom Molgewicht M wäre demnach $M \cdot 1,79 \cdot 10^{-26}$ g. Dieses Resultat kann jedoch in Hinblick auf die große Unsicherheit der Grundlagen nur als erste Orientierung dienen. Auf einem ganz anderen Wege, aus den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie, mit Hilfe der mittleren Weglänge der Molekeln, gelangt man denn auch zu dem recht abweichenden Resultate, daß die Molekel eines Stoffes vom Molekulargewicht M das Gewicht $M \cdot 10^{-24}$ g besitzt, also etwa 50mal schwerer ist. Trotz dieser Unstimmigkeiten gewähren diese Resultate einen interessanten Einblick in die Größenordnung der „molekularen Dimensionen“.

Eine Molekel des Normalgases würde demnach 10^{-24} g wiegen, 1 Mol des Gases wiegt aber 1 g, folglich bilden 10^{24} Molekeln ein Mol. Da 1 Mol bei 0° und 76 cm Druck 22412 ccm einnimmt, so enthält 1 ccm des Gases $10^{24} : 22412 = 4,46 \cdot 10^{19}$ Molekeln. Nach dem AVOGADROschen Gesetz enthält deshalb jedes Gas von normaler Dichte bei 0° und 76 cm Druck in 1 ccm $4,46 \cdot 10^{19}$ Molekeln.

In dem ccm flüssiger und kristallisierter Stoffe ist eine der größeren Verdichtung entsprechende, weit größere Molekelzahl enthalten. Wird das Molekulargewicht des Wassers gleich 18 gesetzt, so wiegt eine Molekel Wasser $18 \cdot 10^{-24}$ g, 1 ccm Wasser wiegt 1 g, folglich sind in 1 ccm flüssigen Wassers $1 : 18 \cdot 10^{-24} = 5,55 \cdot 10^{22}$ Molekeln vorhanden, also rund 1000mal soviel, als im gleichen Volum des Gases von gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Eine Normallösung, die ein Mol im Liter enthält, würde 10^{21} gelöster Molekeln in 1 ccm enthalten.

121. Dampfdruck gekrümmter Flüssigkeitsoberflächen. Hält man einen Objektträger über eine schwach erwärmte Flüssigkeit von kleiner Dampftension, so beschlägt er sich mit einem feinen Hauch von feinsten Tröpfchen. Hat man durch geeignete Bedeckung das Verdampfen der Tröpfchen unmöglich gemacht, so sieht man unter dem Mikroskop, daß die Tröpfchen das Glas ziemlich gleichmäßig bedecken, aber doch recht verschieden groß sind. Betrachtet man das Präparat nach längerer Zeit wieder, so nimmt man wahr, daß die kleinsten Tröpfchen verschwunden, die größeren aber sichtlich noch größer geworden sind. Dabei fällt auf, daß gerade um die größten Tropfen herum mehr oder weniger breite, leere oder fast leere Höfe entstanden sind, die anfangs nicht vorhanden waren. Das Phänomen ist nur so zu erklären, daß die kleinen Tropfen verdampft sind, daß ihr Dampf aber von den größeren Tropfen aufgenommen worden ist. Die kleineren Tropfen müssen also einen größeren Dampfdruck haben als die größeren. Im Sinne der oben mitgeteilten kinetischen Vorstellungen ist dies leicht verständlich (siehe § 139).

In beistehender Figur 32 seien a, b und c drei Molekeln, von denen sich a in einer konkaven, b in einer ebenen und c in einer konvexen Flüssigkeitsoberfläche befindet. Die konkave Oberfläche findet sich z. B. als Meniskus einer Flüssigkeit, die in einer Kapillare emporgestiegen ist, die konvexe an jedem frei schwebenden Tröpfchen. Die punktierten Kreise um a, b und c als Mittelpunkte sollen die „molekularen Wirkungssphären“ darstellen, sie umschließen also die Flüssigkeitsmengen, welche auf die in Frage stehenden Molekeln noch eine „merkliche“ anziehende Wirkung ausüben. Der Radius dieser Wirkungssphäre wird von VAN DER WAALS aus den Kapillarkräften zu $2 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet. Die Wirkungssphäre der Molekeln ist also rund 10mal so groß als ihr Durchmesser (vgl. S. 179).

Man sieht nun ohne weiteres, daß die Flüssigkeitsmengen, welche in gekrümmten Oberflächen noch eine anziehende Wirkung auf eine in der Oberfläche befindliche Molekel ausüben, größere, resp. kleinere sind als die in horizontaler Fläche. Die auf a mehr, auf c weniger einwirkenden Mengen sind durch dunklere Schraffierung hervorgehoben. Hierdurch wird ohne weiteres sofort verständlich, daß c mit geringerer Kraft in der Oberfläche festgehalten wird als b, daß also der Dampfdruck des Tröpfchens größer sein muß, als derjenige der ebenen Flüssigkeitsfläche. Aus der ungeheuren Kleinheit der molekularen Wirkungssphäre läßt sich aber auch sofort entnehmen, daß die Tröpfchen ebenfalls sehr klein sein müssen, wenn ihre Dampfension eine erkennbare Steigerung erfahren soll.

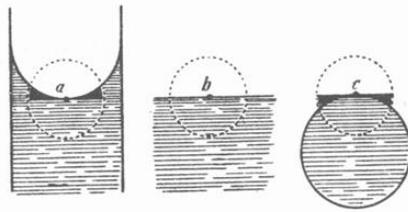


Fig. 32.
Molekularattraktion in konkaver, ebener und konvexer Flüssigkeitsoberfläche.

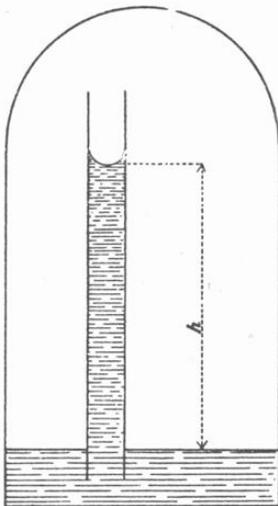


Fig. 33.
Dampfdruck konkaver und ebener Flüssigkeitsoberflächen.

Beim Anblick der Figur könnte man nun weiter zunächst erwarten, daß auch die konkave Flüssigkeitsoberfläche einen erhöhten Dampfdruck besitzen müsse, denn die nach innen gerichtete Resultierende der anziehenden Kräfte ist bei a kleiner als bei b. Entfernen sich aber a und b ein wenig, beide gleich weit, von der Oberfläche nach außen, so wird a stärker von der Flüssigkeit angezogen als b, wie wohl ohne weiteres ersichtlich ist. Hieraus erklärt es sich wohl, daß die konkave Oberfläche tatsächlich einen kleineren Dampfdruck besitzt, als die ebene.¹⁸² Denn daß dies notwendig der Fall ist, zeigt folgende Überlegung.

Ein sonst leeres Gefäß enthalte, wie es in beistehender Figur 33 dargestellt ist, etwas Flüssigkeit, die in einer in ihr stehenden Kapillare um

¹⁸² Vgl. W. THOMSEN in MAXWELL, Theorie d. Wärme (Braunschweig 1878), Seite 325.

h cm emporgestiegen sei. Der Raum über der Flüssigkeit ist mit Dampf erfüllt, dessen Druck dem Dampfdruck an der Flüssigkeitsoberfläche das Gleichgewicht hält. Der Druck des Dampfes ist nun in der horizontalen Ebene, welche durch den Meniskus der Flüssigkeit in der Kapillare geht, überall gleich, auf der unteren Flüssigkeitsoberfläche muß er deshalb um das Gewicht der Dampfsäule von der Höhe h größer sein. Allgemein ist der Druck, den eine Dampfsäule nach unten ausübt, um ihr Eigengewicht größer als der Druck, den sie nach oben ausübt.

Es ist lehrreich, an einem Beispiel zu zeigen, wie groß die hier in Betracht kommenden Druckunterschiede sind. In einer Röhre von 1 mm Weite steigt Wasser bei 18° um 3,0 cm empor, also ist der Minderdruck des Dampfes am Meniskus in der Kapillare gleich dem Druck, den eine bei 18° gesättigte Wasserdampfsäule von 3,0 cm Höhe auf ihre Unterlage ausübt. Bei 18° ist der Dampfdruck des Wassers 1,53 cm Quecksilber, also wiegt die Wasserdampfsäule von 1 qcm Querschnitt und 3 cm Höhe (siehe Seite 37)

$$3 \cdot 18,02 \cdot 0,00016033 \frac{1,53}{291} = 0,0000455 \text{ g.}$$

Dies entspricht einem Druck von

$$0,0000455 : 13,596^{183} = 0,00000335 \text{ cm Quecksilber}$$

oder

$$0,0000455 : 0,001020 = 0,0446 \text{ Dynen/cm}^2$$

(siehe Seite 156). Es sind also äußerst kleine Druckverminderungen, die hier in Frage kommen. Die durch Krümmung hervorgerufene Druckverminderung verhält sich hiernach zum Druck der ebenen Wasserfläche wie

$$0,00000335 : 1,53 = 1 : 457000.$$

Da die kapillare Steighöhe des Wassers mit steigender Temperatur fällt (von 0 bis 80° um 14%), so wird auch das Verhältnis des Dampfdruckes in der Kapillare und an der freien Oberfläche entsprechend kleiner.

Diese kleine Rechnung zeigt, daß der Krümmungsradius des Meniskus schon ganz außerordentlich klein werden muß, ehe die durch die Krümmung der Oberfläche hervorgerufene Dampfdruckverminderung in den Bereich der Meßbarkeit käme. Analog könnte die Dampfdruckvermehrung der konvexen Oberfläche abgeleitet werden aus der Depression, die eine nicht benetzende Flüssigkeit in einer Kapillare erleidet. Der Umstand, daß äußerst kleine Tröpfchen einen größeren Dampfdruck haben als etwas größere, hat auch eine große praktische Bedeutung. Denn als Folge hiervon bilden sich in den ausgedehnten, zunächst äußerst feinen Nebeln, die in der Natur in größtem Maßstabe durch Abkühlung wasserdampfgesättigter Luft entstehen, allmählich auf Kosten der kleinsten größere Tropfen, die dann ins Sinken kommen und durch die Bewegung schnell zu Regentropfen auswachsen.

122. Dampfdruckvermehrung durch Pressung. Wird das Volum einer Flüssigkeit durch äußeren Druck, durch Pressung¹⁸⁴, verringert, so sind in der Flächeneinheit ihrer Oberfläche mehr Molekeln vorhanden.

¹⁸³ 13,596 = Volumgewicht des Quecksilbers.

¹⁸⁴ Siehe OSTWALD, Lehrbuch II², 362.

Im Sinne der kinetischen Vorstellungen läßt sich deshalb erwarten, daß die Pressung einen Einfluß auf die Dampfbildung, auf den Dampfdruck, ausübt. In welcher Richtung sich dieser Einfluß geltend macht, läßt sich nicht ohne weiteres vorhersagen; denn die Vermehrung der Molekelzahl in der Oberflächeneinheit wird die Anzahl der in der Zeiteinheit austretenden Molekeln, also den Dampfdruck vergrößern, doch wird dem die vermehrte Anziehung entgegenwirken, welche die Molekeln durch das nähere Zusammenrücken erfahren. Die folgende Überlegung zeigt, daß Dampfdruckvergrößerung die Folge der Pressung sein muß, daß also der ersterwähnte Einfluß überwiegt.

Man denke sich eine Anordnung, die der in der Figur 33 dargestellten analog ist, nur sei die Röhre so weit, daß der Meniskus oben größtenteils horizontal ist, ferner sei die Röhre unten mit einem Medium verschlossen, das vom Wasser nicht benetzt werde, dieses nicht hindurchlasse und auch sonst nicht beeinflusse. Den Wasserdampf aber lasse das Medium frei passieren. Ein solches Medium, das einen Stoff hindurchläßt (den Wasserdampf), den anderen aber nicht (das flüssige Wasser), bezeichnet man als „halbdurchlässige Wand“. Ob ein solches Medium im gegebenen Falle wirklich existiert oder bekannt ist, ist für die Betrachtung an sich gleichgültig. — Außerhalb der Röhre sei in der Glocke kein Wasser vorhanden. Nur die Röhre sei bis zur Höhe h mit Wasser gefüllt. Nun verdampft Wasser an der freien Oberfläche und durch den halbdurchlässigen Boden hindurch. Beide Dampfdrucke müssen sich das Gleichgewicht halten, also muß der Dampfdruck durch den Boden hindurch, das ist der Dampfdruck des durch das Gewicht der Flüssigkeitssäule gepreßten Wassers, gleich dem Dampfdruck der freien Oberfläche sein, vermehrt um den Druck, den die Dampfsäule von der Höhe h durch ihr Gewicht ausübt.

Indem wir die Zahlen des Beispiels im vorigen Abschnitt benutzen, ergibt sich, daß die von einer Wassersäule von 3 cm Höhe ausgeübte Pressung den Dampfdruck im Verhältnis von 1:457000 vermehrt. Um eine Vermehrung von 1% herbeizuführen, wäre demnach eine Pressung von $3 \cdot 4570 = 13710$ cm Wasser oder 13,27 Atmosphären erforderlich.

Da der Betrag der Pressung von der Temperatur unabhängig ist, das Gewicht der Dampfsäule h aber für nicht zu große Temperaturänderungen dem Dampfdruck nahe proportional ist, so bleibt innerhalb dieser Grenzen auch das Dampfdruckverhältnis von freier und gepreßter Oberfläche konstant.

Nimmt die Dampfdruckvermehrung proportional der Pressung zu, so wird in einer Meerestiefe von 10 km (gelotet wurden bereits 9,5 km) das Wasser einen um $10:137 = 73\%$ vermehrten Dampfdruck besitzen. Da die chemische Wirksamkeit des Wassers, wie später dargelegt werden wird, seinem Dampfdruck parallel läuft, so wird die Reaktionsfähigkeit des Wassers in diesen Meerestiefen beträchtlich gesteigert erscheinen.

123. Das Verdampfen kristallisierter Stoffe. Gerade so wie Flüssigkeiten pflegen auch kristallisierte Stoffe sich gasförmig in ihre Umgebung auszubreiten, zu verdampfen. Allerdings ist bei der Mehrzahl der Kristalle diese Fähigkeit so schwach entwickelt, daß sie sich der unmittelbaren Wahrnehmung entzieht. Doch verrät bei stark ge-

färbten Stoffen (z. B. Jod) schon die Farbe, bei stark riechenden Stoffen (z. B. Jod, Naphtalin) schon der Geruch, daß sie sich trotz der kristallisierten Form schon bei Zimmertemperatur verflüchtigen.

Das nähere Studium des Phänomens hat nun ergeben, daß das Verdampfen kristallisierter und flüssiger Stoffe weitgehende Analogien aufweisen. Gerade so wie über den Flüssigkeiten nimmt der Dampf über Kristallen im geschlossenen, anfangs leeren oder gaserfüllten Raum eine bei bestimmter Temperatur ganz bestimmte Dichte oder Konzentration an, der ein bestimmter Dampfdruck entspricht. Der Dampfdruck steigt mit der Temperatur in ganz ähnlicher Weise wie bei den Flüssigkeiten. Die zusammengehörenden Werte von Dampfdruck und Temperatur können auch hier nach der statischen wie nach der dynamischen Methode ermittelt werden.¹⁸⁵ Die folgenden, für p-Dibrombenzol geltenden Zahlen sind dadurch ermittelt worden, daß ein abgeschlossener Gasraum mit den Dämpfen der Kristalle gesättigt und darauf analysiert wurde¹⁸⁶:

Nr.	Temp. t°	Mole $\times 10^7$ im Liter	Dampfdruck cm Quecksilb.
1	19,3	7	0,0012
2	29,1	27	0,0046
3	39,1	76	0,0129
4	49,1	181	0,0308
5	59,1	439	0,0747
6	69,1	1249	0,215

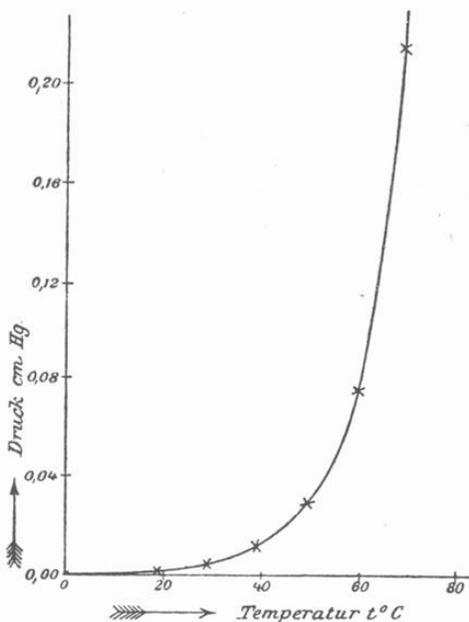


Fig. 34.
Dampfdruckkurve des p-Dibrombenzols.

Die beistehende Figur 34 gibt obige Resultate in graphischer Darstellung. Ein Vergleich dieser Kurve mit der früher mitgeteilten Dampfdruckkurve des Wassers (Figur 27 auf Seite 158) zeigt ohne weiteres den ganz analogen Verlauf der Dampfdruckkurven kristallisierter und flüssiger Stoffe.

Der Dampfdruck ist hier dicht unter dem Schmelzpunkt (89°) der Substanz noch sehr klein, es ist deshalb nicht möglich, den kristallisierten Stoff unter Atmosphärendruck zum „Sieden“ zu bringen, das heißt seinen Dampfdruck durch Temperatursteigerung dem Atmosphärendruck gleich zu machen. Denn lange bevor der Dampfdruck diese Höhe erreicht hat, ist die Schmelztemperatur erreicht, der kristallisierte Stoff verwandelt sich in Flüssigkeit.

¹⁸⁵ Siehe namentlich RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1884, I, 37, und Z. f. physik. Ch., I, 240 (1887).

¹⁸⁶ F. W. KÜSTER und G. DAHMER, Z. f. physik. Ch. 51, 231 (1905).

Dieses Verhalten ist die Regel, nur sehr wenig kristallisierte Stoffe siedeten, ehe ihre Schmelztemperatur erreicht ist, nur selten liegt die Siedetemperatur niedriger als die Schmelztemperatur. Dieses seltene Verhalten wird z. B. beim Arsen und beim Arsen trioxyd angetroffen: beide siedeten beim Erhitzen im offenen Gefäß, ehe sie schmelzen, der entstandene Dampf kondensiert sich an kälteren Stellen des Gefäßes direkt wieder zu Kristallen. Diesen Übergang Kristall \rightarrow Dampf \rightarrow Kristall mit Ausschaltung des flüssigen Zustandes bezeichnet man wohl auch als „Sublimieren“, im Gegensatz zum „Destillieren“ der Flüssigkeiten mit den Übergängen Flüssigkeit \rightarrow Dampf \rightarrow Flüssigkeit. Diese Verhältnisse lassen sich jedoch durch Änderung des äußeren Druckes gänzlich umgestalten. Wie die Dampfdruckkurven lehren, läßt sich der Siedepunkt der Stoffe durch Änderung des äußeren Druckes sehr stark verschieben, während der Schmelzpunkt, wie noch näher erörtert werden wird, durch den Druck relativ wenig beeinflusbar ist.

Erhitzt man also z. B. p-Dibrombenzol unter dem konstanten Druck von 0,2 cm, so ist es unschmelzbar geworden, wie Arsen. Denn wenn die Temperatur auf 69° gestiegen ist, so beginnen, wie obige Dampfdruckkurve zeigt, die Kristalle zu siedeten, das heißt ihr Dampfdruck überwindet den äußeren Druck, und alle nun weiter zugeführte Wärme wird nicht mehr zur Temperatursteigerung, sondern nur noch zur Dampfbildung verbraucht.

Umgekehrt läßt sich das Arsen schmelzbar machen, wenn man es im geschlossenen Gefäß erhitzt. Bei steigender Temperatur wird der Dampfdruck immer größer, wodurch die Siedetemperatur immer höher gerückt wird, bis die Schmelztemperatur erreicht ist und das Arsen infolgedessen schmilzt. Wird jetzt das Gefäß plötzlich geöffnet, so entweicht der Überdruck momentan, das Arsen aber entwickelt explosionsartig neue Dampfmassen, da ja bei der erreichten Temperatur sein Dampfdruck weit höher ist, als der plötzlich wiederhergestellte Atmosphärendruck. Die plötzliche Dampfentwicklung verbraucht beträchtliche Wärmemengen, die Temperatur fällt deshalb fast momentan unter Erstarren der Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur des kristallisierten Arsens. E

124. Kinetik kristallisierter Stoffe. Die vollständige Übereinstimmung der Verdampfungserscheinungen flüssiger und kristallisierter Stoffe legt den Gedanken nahe, die an den Gasen entwickelten kinetischen Vorstellungen ebenso auf die Kristalle wie auf die Flüssigkeiten zu übertragen.

Bei den Gasen und Flüssigkeiten wurde angenommen, daß sich die Molekeln in fortschreitender Bewegung befinden, die der Quadratwurzel der Temperatur proportional ist. Diese Annahme muß als Grundlage der kinetischen Vorstellungen auch für die Kristalle beibehalten werden. Nun mußte schon bei den Gasen geschlossen werden, daß die einzelnen Molekeln trotz ihrer enormen mittleren Geschwindigkeiten ihre Lage im Raum nur verhältnismäßig langsam ändern, indem die einzelnen Molekeln fortwährend durch Zusammenstöße mit anderen Molekeln aus ihrer Bahn abgelenkt, aufgehalten und zurückgeworfen werden, so daß der schließlich zurückgelegte Weg als wenig fördernde, unendlich komplizierte Zickzackbahn erscheint, zusammengesetzt aus lauter äußerst kleinen, geraden Linien. Bei 20° und 76 cm Druck ist die durchschnittliche

Länge dieser Linien, die „mittlere Weglänge“, für die gewöhnlichen Gase rund 0,00001 cm, nämlich für¹⁸⁷

Wasserstoff	0,0000185 cm
Kohlenoxyd	0,0000098 „
Methan	0,0000085 „
Ammoniak	0,0000074 „
Kohlendioxyd	0,0000068 „

Bei den Flüssigkeiten ist von vornherein zu erwarten, daß die mittleren Weglängen der Molekeln noch ganz außerordentlich viel kleiner ausfallen, da die einzelnen Molekeln durch die Volumverkleinerung beim Übergang des Gases zur Flüssigkeit einander so sehr viel näher gerückt sind. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung ist die Tatsache, daß sich Stoffe in Flüssigkeiten noch sehr viel langsamer ausbreiten (siehe später unter „Diffusion“) als in gaserfüllten Räumen. Aus diesen Ausbreitungserscheinungen sind denn auch für die Flüssigkeiten „mittlere Weglängen“ von nur etwa $1 \cdot 10^{-9}$ cm berechnet worden¹⁸⁸, so daß die von den Molekeln in den Flüssigkeiten durchschnittlich unbehindert zurückgelegten Wege sogar noch kleiner wären als die Durchmesser der Molekeln, wofür beim Wasser vorstehend $6,9 \cdot 10^{-9}$ cm gefunden worden war. Jedenfalls dürfen wir schließen, daß schon bei den Flüssigkeiten die freie Fortbewegung der Molekeln eine ganz außerordentlich beschränkte ist, die äußerst heftige Wärmebewegung der überall auf Widerstand treffenden Molekeln der Flüssigkeit stellt sich deshalb wesentlich dar als Bewegung um eine nur sehr langsam fortschreitende Gleichgewichtslage.

Gehen wir zu den kristallisierten Stoffen über, so ist eine wesentliche Beschränkung der mittleren Weglänge der Molekeln infolge weiterer gegenseitiger Annäherung nicht zu erwarten, da der Übergang von der Flüssigkeit zum Kristall nur mit verhältnismäßig kleiner Volumverminderung verbunden zu sein pflegt. Dafür kommt aber ein neues, für die Molekularbewegung sehr wichtiges Moment hinzu, die Kristallstruktur oder die gesetzmäßige Anordnung der Molekeln im Raume. Wie schon früher angegeben, sind Diffusionserscheinungen an Kristallen zwar beobachtet worden, jedoch betreffen sie immer nur fremde Beimischungen, die an dem gesetzmäßigen Aufbau des Kristalles nicht beteiligt sind. Isomorph am Aufbau des Kristalles beteiligte Beimengungen, die z. B. durch die Farbe erkennbar sind, isomorphe Anwachsungen, zeigen keine Andeutung von Diffusion. Es muß deshalb geschlossen werden, daß bei den Molekeln des Kristalles die Wärmebewegung lediglich in Schwingungen um eine Gleichgewichtslage besteht, daß das bei den Flüssigkeiten noch zu beobachtende, wenn auch sehr langsame Fortrücken der Gleichgewichtslage bei den Kristallen verhindert wird durch orientierende Kräfte, welche die Gleichgewichtslagen der Molekeln gesetzmäßig zum Kristall ordnen. Es ist deshalb jede Molekel im Innern des Kristalles dauernd an ihren Platz gebannt, sie kann nach keiner Seite hin entweichen, weil sie auf allen Seiten alle Plätze in gesetzmäßiger Weise besetzt findet. Nur an der Oberfläche können sich diejenigen Molekeln, welche vorübergehend eine ganz besonders große Wärmebewegung erhalten haben, aus dem Verbande herausreißen, die Anziehungs-

¹⁸⁷ Nach O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase, S. 142.

¹⁸⁸ E. RIECKE, Z. f. physik. Ch. 6, 567 (1890).

kräfte überwinden und als Dampfmolekeln in den Raum entweichen. Treffen sie dann auf ihrem Zickzackwege im Dampfraum wieder auf die Kristalloberfläche, so können sie unter günstigen Bedingungen wieder in das Kristallgefüge eintreten, es wird sich deshalb, analog wie bei den Flüssigkeiten, ein Gleichgewichtszustand herstellen, wenn die Konzentration des Dampfes über dem Kristall eine von der Temperatur abhängige Größe erreicht hat. Je höher die Temperatur wird, desto größer muß die Konzentration des Dampfes werden, damit die auftreffenden Molekeln den austretenden das Gleichgewicht halten.

125. Dampfdruck kleinster Kriställchen. Läßt man einen kristallisierten, ziemlich flüchtigen Stoff, wie z. B. m-Dichlorbenzol, recht fein pulverisiert in verschlossener Flasche sich selbst überlassen stehen, so verwandelt sich im Laufe von Monaten das feine Pulver in deutliche Kriställchen. Die Erscheinung ist ganz analog der bei den Flüssigkeiten wahrzunehmenden, daß feinste Tröpfchen von etwas größeren durch den Dampfraum hindurch aufgenommen werden. Und analog ist auch der Grund: das feinste Pulver hat einen größeren Dampfdruck, als die etwas größeren Kriställchen. Entsprechend beobachtete Schreiber dieses vor etwa 10 Jahren, daß Luft, welche durch frisch und sehr fein pulverisiertes p-Dichlorbenzol sehr langsam, bis zur Sättigung mit Dampf, geleitet wurde, anfangs mehr von dem Stoff fortführte als weiterhin. Häufige Wiederholung des Versuches ergab immer das gleiche Resultat, doch wurde damals noch nicht erkannt, daß der Grund der zwar langsamen, aber ständigen Dampfdruckabnahme die Bildung größerer Kriställchen aus dem feinen Pulver war.

Es ist nicht nötig, hier auf die Erklärung der Erscheinung näher einzugehen, da sie ganz analog derjenigen ist, die oben für den vermehrten Dampfdruck feinsten Flüssigkeitströpfchen gegeben wurde.

Auch in der Natur spielt die Erscheinung eine gewisse Rolle. Wenn sehr fein gefallener Schnee, wie er namentlich bei starker Kälte oft auftritt, lange Zeit in dicker Schicht gelegen hat, so kann man beobachten, daß er sich zum Teil in gröbere Kriställchen verwandelt hat, während die feinsten Teilchen verschwunden sind. Analog mögen in sehr hohen Luftschichten aus den zuerst auftretenden, sehr feinen Eisnadelchen größere Kristalle entstehen.

126. Das Schmelzen der Kristalle. Bei steigender Temperatur wird die Zahl der Stöße, die jede Molekel im Kristall an ihre Umgebung austeiht, also auch der Druck im Kristall, immer größer, deshalb müssen die Gleichgewichtslagen der Molekeln, dem Drucke nachgebend, auseinanderrücken. Es ist anzunehmen, daß hierdurch die im Kristall vorhandenen orientierenden Kräfte an Wirksamkeit verlieren, so daß sie schließlich bei einer bestimmten Temperatur von der mittleren fortschreitenden Wärmebewegung kompensiert werden. An Stellen besonders heftiger Wärmebewegung werden deshalb die Molekeln ihre Gleichgewichtslage verlassen können, der Kristall wird hier die Form der nicht orientierten Molekeln annehmen, er wird zur Flüssigkeit. Nach dieser Vorstellung wäre zu erwarten, daß in einem Kristall bei steigender Temperatur flüssige Partien auftreten, die bei weiter steigender Tem-

peratur immer zahlreicher und ausgedehnter würden, bis schließlich die noch kristallisierten Teile den Zusammenhang verlieren, also eine mit Kristallpartien durchsetzte Flüssigkeit entsteht, die zuletzt homogen wird.

Der Vorgang gelangt jedoch keineswegs so zur Beobachtung, was wohl verständlich ist. Denn einerseits würden die Orte besonders hoher resp. besonders niederer Temperatur, wo also schon Flüssigkeit resp. noch Kristallstruktur zu vermuten ist, bezüglich der Ausdehnung an die molekularen Dimensionen grenzen, also auch mikroskopisch unsichtbar sein, andererseits wäre die Verflüssigung innen gelegener kleiner Partien wegen der Volumzunahme beim Schmelzen mit Drucksteigerung verbunden, die sich, wie noch zu besprechen ist, der Schmelzung widersetzt. Es erscheint aber als möglich, daß bei einer bestimmten Temperatur, unterhalb der Temperatur vollständiger Verflüssigung, ein Zustand eintritt, wo verflüssigte und kristallisierte Partien so nebeneinander bestehen, daß eine Art plastischen Kristalles entsteht, der einen Übergang vom Kristall zur Flüssigkeit bilden würde. Doch sind solche Übergänge noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden.¹⁸⁹ Vielmehr wird stets beobachtet, daß bei steigender Temperatur der Kristall, wenn anders er sich unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt als schmelzbar erweist, sich an einer Stelle ganz plötzlich, das heißt ohne allmählichen Übergang der Eigenschaften, zu verflüssigen beginnt. Bei weiterer Wärmezufuhr zum Kristall schreitet die Verflüssigung bei konstant bleibender Temperatur bis zu Ende fort, so daß sich der schmelzende Kristall in dieser Hinsicht verhält wie ein siedender Kristall oder wie eine siedende Flüssigkeit.

Hält man aber hochschmelzende, kristallisierte Stoffe sehr lange bei Temperaturen, die zwar hoch sind, aber doch noch recht weit unter dem Schmelzpunkt liegen, so machen sich unter Umständen Erscheinungen bemerkbar, die schließen lassen, daß dem Schmelzen ein gewisser Erweichungszustand auch bei chemisch einheitlichen Stoffen vorhergegangen sei.

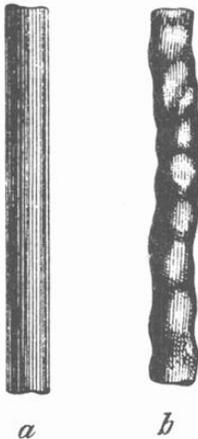


Fig. 35.
Formänderung von Tantal durch 1000 Stunden langes Erhitzen auf 1700° (Schmelzpunkt 2300°).

Beistehende Figur 35 zeigt unter a einen 0,005 cm dicken, unter dem Mikroskop bei 100-facher Vergrößerung gesehenen Draht von Tantal, unter b denselben Draht, nachdem er 1000 Stunden lang im Vakuum der Tantallampe bei 1700° geglüht hat. Obwohl das Tantal erst bei 2300° schmilzt, hat der Faden bei gleichzeitiger, übrigens nicht bedeutender Verkürzung doch schon 600° unterhalb seiner Schmelztemperatur allmählich eine geflossene Oberfläche erhalten, während gleichzeitig die innere Struktur deutlicher kristallinisch geworden ist, mit der Oberflächenänderung also eine Neuorientierung der inneren Partien parallel lief. —

Der Schmelzungs Vorgang ist mit Wärmeverbrauch verbunden, und diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit der oben entwickelten Vorstellung, daß beim Schmelzen wie beim Verdampfen immer gerade die wärmsten Molekeln aus dem Kristallverbände ausscheiden, so daß trotz der beständigen Wärmezufuhr die mittlere Temperatur des Zurückbleibenden

konstant erscheint.

¹⁸⁹ N. SLATOWRATSKY u. G. TAMMANN, Z. f. physik. Ch. 53, 341 (1905).

127. Schmelzen feinsten Pulver. Weiter oben (Seite 187) ist gezeigt worden, daß Kristalle — gerade wie Flüssigkeiten — in feinsten Verteilung erhöhten Dampfdruck besitzen. Eine notwendige Forderung dieser Tatsache ist, daß feinst pulverisierte Kristalle niedriger schmelzen müssen, als grobe Kristalle. Ein Blick auf beistehende Figur 36 zeigt die Notwendigkeit dieser Forderung.

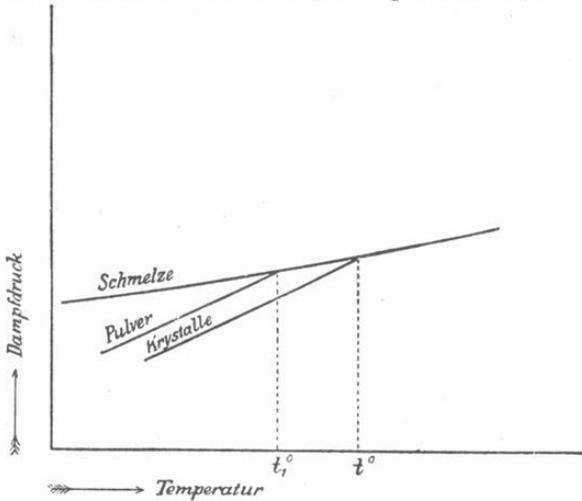


Fig. 36.
Schmelzpunkt feinsten Pulver.

zende und seine Schmelze gleichen Dampfdruck besitzen. Folglich ist die Schmelztemperatur des Pulvers, t_1° , niedriger als die der Kristalle, t° . Der Unterschied ist jedoch so gering, daß er noch nicht zur Beobachtung gelangt ist (vgl. weiter unten § 131).

128. Molekulare Schmelzwärme kristallisierter Stoffe. Die Wärmemengen, welche verbraucht werden, um 1 Mol des kristallisierten Stoffes von Schmelztemperatur in Flüssigkeit gleicher Temperatur unter Atmosphärendruck zu verwandeln, sind die molekularen Schmelzwärmen. Als „latente Schmelzwärme“ oder „spezifische Schmelzwärme“ bezeichnete man die für die Schmelzung von 1 g Kristalle erforderliche Wärmemenge. Wie die folgende kleine Zusammenstellung zeigt, schwanken die molekularen Schmelzwärmen innerhalb viel weiterer Grenzen, als die früher mitgeteilten molekularen Verdampfungswärmen (Seite 164), doch sind sie weit weniger abhängig vom Druck:

Molekulare Schmelzwärmen:

Elemente: (für je 1 Grammatom)

Aluminium	6480 cal (bei 625°)
Blei	1110 „ („ 325°)
Brom	1290 „ („ — 7,3°)
Kalium	1615 „ („ 58°)
Kupfer	2740 „ („ —)
Phosphor	154 „ („ 40°)
Quecksilber	564 „ („ —)
Schwefel (rhomb.)	300 „ („ 115°)
Silber	2270 „ („ 999°)

Zink	1840 cal (bei 415°)
Zinn	1730 „ („ 227°).

Verbindungen:

Ammoniak	1844 cal (bei — 75°)
Bleichlorid	5806 „ („ + 485°)
Eis	1369 „ („ — 6,62°)
„	1440 „ („ ± 0,0°)
Kaliumnitrat	4793 „ („ + 339°)
sec. Natriumphosphat	23940 „ („ 36,1°) ¹⁹⁰
Natriumthiosulfat	9337 „ („ 10°) ¹⁹¹
Essigsäure	2621 „ („ 5°)
Benzol	2348 „ („ 5,3°)
m-Chlornitrobenzol	4630 „ („ 43°)
p-Chlornitrobenzol	3339 „ („ 82°)
Naphtalin	4543 „ („ 79°).

Beachtenswert ist, daß sich die Schmelzwärme des Eises mit der Temperatur und die Schmelzwärme des Chlornitrobenzols mit der Stellung der Substituenten ändert.

129. Verdampfungswärme kristallisierter Stoffe. Die molare Verdampfungswärme eines kristallisierten Stoffes, seine molare Schmelzwärme und die molare Verdampfungswärme seiner Schmelze müssen zueinander augenscheinlich in der einfachen Beziehung stehen, daß erstere bei gegebener Temperatur die Summe der beiden letzteren ist. Denn es ist für den Energieverbrauch gleichgültig, ob der Kristall direkt in Dampf übergeht oder ob er zunächst schmilzt und dann verdampft. Nur der Anfangs- und der Endzustand sind für den Energieverbrauch entscheidend, nicht Zwischenzustände. Wäre das anders, so ließe sich Energie aus nichts gewinnen resp. vernichten, wenn der Vorgang zunächst auf einem Wege verlief, dann auf dem anderen Wege rückgängig gemacht würde. Das wäre aber ein Verstoß gegen den ersten Hauptsatz, die Möglichkeit des perpetuum mobile. Die Verdampfungswärme kristallisierter Stoffe bei Schmelztemperatur ist demnach zu erhalten durch Addition der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme der Flüssigkeit bei Schmelztemperatur.

130. Schmelzpunkt und Druck. Weiter oben haben wir gesehen, daß die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit und ihr Dampf nebeneinander ständig bestehen können, sich im Gleichgewicht befinden, in hohem Grade von dem Drucke des Dampfes abhängig ist. In kinetischem Sinne erklärt sich dies dadurch, daß sich die Konzentration des Dampfes so sehr mit dem Drucke verändert. Es fragt sich nun, ob die Temperatur, bei welcher ein Kristall und seine Schmelze koexistieren, ebenfalls vom Drucke abhängig ist. Es ist dies allerdings der Fall, jedoch verschieben Druckänderungen den Schmelzpunkt ungleich weniger als den Siedepunkt, entsprechend der Tatsache, daß bei Kri-

¹⁹⁰ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

¹⁹¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

stallen und Flüssigkeiten die Konzentration durch den Druck nur wenig veränderlich ist. Die Verschiebung des Schmelzpunktes durch den Druck wurde wegen ihrer Kleinheit denn auch zunächst übersehen, erst nachdem sie auf Grund theoretischer Überlegungen von JAMES THOMSON nicht nur qualitativ als notwendig erkannt, sondern für Wasser auch quantitativ voraus berechnet worden war, wurde sie von WILLIAM THOMSON auch experimentell nachgewiesen (1850) — ein schönes Beispiel für den Nutzen theoretischer Entwicklungen.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Messungen über den Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperatur ausgeführt worden. So schmilzt Eis bei $p = 0,46$ cm bei $+ 0,0066^\circ$; bei $p = 76$ cm bei $0,0000^\circ$; bei $p = 8,1$ Atm. bei $- 0,059^\circ$ und bei $p = 16,8$ Atm. bei $- 0,129^\circ$. Eine Drucksteigerung von 1 Atmosphäre macht demnach durchschnittlich eine Schmelzpunktniedrigung von $0,0073^\circ$ aus, so daß der Schmelzpunkt unter p Atmosphären liegt bei $- 0,0073 \cdot (p - 1)^\circ$. Eine ausgedehnte Messungsreihe ist z. B. für Benzol ermittelt, wobei die Drucke bis über 3000 Atmosphären ausgedehnt wurden¹⁹²

p Atmosphär.	t° Schmelztemp.	E° Erhöhung	$\frac{E^\circ}{p}$
1	5,43	—	—
161	10,12	4,69	0,0291
533	20,13	14,70	0,0276
925	29,59	24,16	0,0261
1455	42,06	36,63	0,0252
2040	55,02	49,59	0,0243
2620	66,00	60,57	0,0231
3250	77,96	72,53	0,0223

Hier steigt — wie es die Regel ist — die Schmelztemperatur mit dem Druck, doch ist die Schmelzpunkterhöhung nicht proportional dem Druck, wie die letzte Spalte erkennen läßt, vielmehr wird der steigernde Einfluß des Druckes mit steigendem Drucke immer kleiner. Es kann dies auf den Umstand zurückgeführt werden, daß das weniger dichte, flüssige Benzol kompressibler ist als das dichtere, kristallisierte Benzol, daß also der Konzentrationsunterschied beider Stoffe mit steigendem Druck immer geringer wird. Sollte bei genügend hohem Druck der Konzentrationsunterschied ganz verschwinden, so würde auch der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt verschwinden, sollte schließlich sogar bei noch höherem Druck die Flüssigkeit konzentrierter werden als der Kristall — wie es bei Wasser-Eis der Fall ist —, so würde sich der Druckeinfluß mit umgekehrtem Vorzeichen bemerkbar machen.

Da auch in allen anderen bisher beobachteten Fällen die Schmelzpunktänderung pro Atmosphäre Druckänderung nur ein bis etwa drei Centigrade (Hundertstelgrade) beträgt, so ist der Einfluß auch der stärksten barometrischen Schwankung so gering, daß er für gewöhnliche Messungen ganz unberücksichtigt bleiben kann.

131. Dampfdruck von Kristall und Schmelze bei Schmelztemperatur. Man kann die Frage aufwerfen, wie sich der Dampfdruck

¹⁹² G. TAMMANN, Ann. Phys. 3, 161 (1900).

eines Kristalles zum Dampfdruck seiner Schmelze bei Schmelztemperatur und darunter (wo die Schmelze für sich als unterkühlte Flüssigkeit bestehen kann) verhält. Für höhere Temperaturen ist die Frage gegenstandslos, da überhitzte Kristalle, kristallisierte Stoffe von höherer als Schmelztemperatur, nicht existieren.

Man wird zunächst geneigt sein, für Kristall und Schmelze verschiedene Dampfdrucke vorauszusetzen, da sich ja die Eigenschaften des Kristalles beim Schmelzen im allgemeinen sprungweise ändern, wie sie es beim Übergange von einem Stoffe zum anderen zu tun pflegen. Im Gegensatz zu diesem Schluß glaubte aber REGNAULT gefunden zu haben, daß Essigsäure vom Schmelzpunkt bis zur 15° tieferen Temperatur kristallisiert und als unterkühlte Flüssigkeit identische Dampfdrucke habe. Es läßt sich aber leicht einsehen, wie WILLIAM THOMSON schon 1851 aus der mechanischen Wärmetheorie herleitete, daß Kristall und Schmelze bei Schmelztemperatur gleichen Dampfdruck besitzen müssen, während bei tieferen Temperaturen der Dampfdruck des Kristalles kleiner sein muß als derjenige der unterkühlten Flüssigkeit. Der Beweis läßt sich ganz elementar in folgender Weise führen.

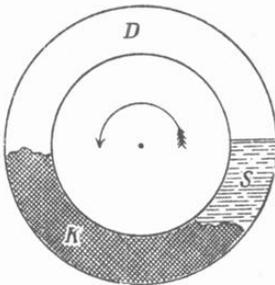


Fig. 37.
Dampfdruck von Kristall und Schmelze.

Man denke sich, wie es in beistehender Figur 37 dargestellt ist, in ein sonst leeres, ringförmig geschlossenes Gefäß etwas von einem kristallisierten Stoffe *K* in Berührung mit seiner Schmelze *S* eingeschlossen. Das ganze System habe zunächst Schmelztemperatur, und die Gefäßwandung sei für Wärme undurchdringlich. In der Berührungsfläche von *K* und *S* herrscht Gleichgewicht, es findet weder Kristallisation noch Schmelzen statt, wie das dem Begriff der Schmelztemperatur entspricht.

Kristall und Schmelze haben in den zunächst leeren Raum *D* Dampf entsendet, und es wird behauptet, beide Formen taten es bis zum gleichen maximalen Dampfdruck. Daß dies notwendig ist, läßt sich leicht indirekt beweisen.

Denn angenommen, *S* entwickle Dampf von höherem Druck als *K*, so müßte Dampf von *S*, dem Orte höheren Druckes, nach *K*, dem Orte niederen Druckes, strömen. *K* könnte aber mit dem Dampf höheren Druckes nicht im Gleichgewicht stehen, vielmehr müßte sich auf *K* so lange Dampf als Kristall niederschlagen, bis der niedere Dampfdruck von *K* wieder erreicht ist. Hierbei wird Kristallisations- oder Schmelzwärme frei, die das System erwärmt; ihr Entweichen nach außen ist ja durch die Adiathermanität der Gefäßwandungen verhindert. Durch die Erwärmung würde aber das Gleichgewicht an der Berührungsfläche zwischen *K* und *S* gestört, da beide Formen ja nur bei Schmelztemperatur, nicht bei der durch die Kristallisationswärme erhöhten Temperatur nebeneinander bestehen können. Deshalb schmilzt *K* zu *S*, und zwar genau so viel, als oben aus dem Dampf auskristallisiert ist, denn dann ist die frei gewordene Kristallisationswärme wieder als Schmelzwärme verbraucht und das ganze System wieder im Anfangszustande bei Schmelz-

temperatur. Der Destillationsprozeß müßte also von neuem beginnen und unbegrenzt fortgehen.

Dieser freiwillig und unbegrenzt lange ohne Zufuhr von Energie verlaufende Prozeß wäre aber ein Verstoß gegen den Satz von der Erhaltung der Energie. Die dauernde Beförderung des Stoffes als Dampf von S nach K durch D mit entsprechender entgegengesetzter Verschiebung von S und K wäre an sich schon eine dauernde Arbeitsleistung ohne Energieverbrauch, also eine Unmöglichkeit. Der Vorgang könnte aber auch direkt zur Arbeitsleistung nach außen hin Verwendung finden. Da das Niveau von K durch Ankrystallisation fortwährend steigt, das von S durch Verdampfen entsprechend fällt, so würde der im Mittelpunkt unterstützte Ring im Sinne des eingezeichneten Pfeiles rotieren, was zu Arbeitsleistungen benutzt werden könnte. Es könnte aber auch in D selbst ein Stempel angeordnet werden, den der Überdruck des Dampfes vor sich herschiebt. Jedenfalls ist durch diese Überlegung der Nachweis geliefert, daß der Dampfdruck von S nicht größer sein kann als der von K. Und das Umgekehrte ergibt sich ganz analog. Als einzige Möglichkeit bleibt deshalb der Satz bestehen, der bewiesen werden sollte: Ein Kristall und seine Schmelze haben bei Schmelztemperatur gleichen Dampfdruck.

Als allgemeines Resultat obiger Darlegungen können wir nun aber den wichtigen Satz aufstellen: „Wenn ein System auf **eine** Weise im Gleichgewicht ist, so ist es auch auf **jede** Weise im Gleichgewicht“.

In obigem Beispiel waren S und K nach der Voraussetzung in der direkten Berührungsfläche von S und K im Gleichgewicht, folglich mußten sie auch auf jede andere Weise im Gleichgewicht sein, beispielsweise durch den Dampfraum D hindurch, also mußten die Dampfdrucke von K und S gleich sein.

132. Dampfdruck von Kristall und Schmelze unterhalb (und oberhalb) der Schmelztemperatur. Der soeben aufgestellte allgemeine Satz schließt augenscheinlich auch seine Umkehrung ein: „Wenn ein System auf **eine** Weise nicht im Gleichgewicht ist, so ist es auch auf **keine** Weise im Gleichgewicht“. Deshalb können Kristall und Schmelze bei einer anderen als der Schmelztemperatur nicht gleiche Dampfdrucke haben, durch den Dampfraum hindurch nicht im Gleichgewicht sein, da sie bei direkter Berührung auch nicht im Gleichgewicht sind. Bei direkter Berührung wächst nun unterhalb des Schmelzpunktes der Kristall auf Kosten der Schmelze, dasselbe muß deshalb auch durch den Dampfraum hindurch geschehen, also muß die Flüssigkeit unter Schmelztemperatur, die unterkühlte Flüssigkeit, einen größeren Dampfdruck haben als der Kristall gleicher Temperatur.

Es hat sich gezeigt, daß die Dampfdruckdifferenz von Kristall und Schmelze sehr nahe proportional ist dem Abstände der Versuchstemperatur von der Schmelztemperatur (Theorie von KIRCHHOFF¹⁹³). Die Dampf-

¹⁹³ Pogg. Ann. 103, 400 (1858). Vgl. W. OSTWALD, Lehrbuch I, 1033; W. NERNST, Lehrbuch (4), 75.

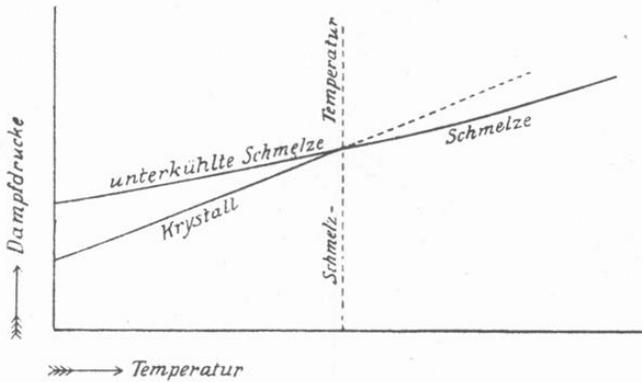


Fig. 38.
Dampfdruckkurve von Kristall und Schmelze.

druckkurven von Kristall und Schmelze müssen deshalb so zueinander liegen, wie es in Figur 38 dargestellt ist. Die Dampfdrucklinie der Schmelze geht stetig durch die Ordinate der Schmelztemperatur hindurch, denn die Schmelztemperatur ist für die Schmelze, die Flüssigkeit, an sich kein ausgezeichneter Punkt, gerade so wenig wie die Siedetemperatur für die Flüssigkeit an sich ein ausgezeichneter Punkt ist. Beide Temperaturen erhalten erst dadurch ihre Bedeutung, daß ein Kristall resp. eine Dampfblase mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Im übrigen ändern sich die Eigenschaften der Flüssigkeit durchaus stetig, wenn man über den Schmelzpunkt zur unterkühlten Schmelze oder über den Siedepunkt zur überhitzten Flüssigkeit gelangt.

Die Dampfdruckkurve des Kristalles liegt, wie oben gezeigt, im allgemeinen unterhalb der Dampfdruckkurve der unterkühlten Schmelze, sich ihr mit steigender Temperatur mehr und mehr nähernd und sie im Schmelzpunkt unter scharfem Winkel schneidend. Wäre es möglich, den Kristall auch oberhalb der Schmelztemperatur zu untersuchen, so würde sich seine Dampfdruckkurve ohne Zweifel stetig als Verlängerung der Kurve unterhalb der Schmelztemperatur fortsetzen, wie es die punktierte Linie andeutet.

Die Neigung der beiden Dampfdruckkurven von Kristall und Schmelze ist für einige Stoffe (Wasser, Benzol u. s. w.) gemessen worden. Sie ist sehr klein, so daß z. B. beim Wasser die Dampfdruckdifferenz pro Grad Unterkühlung nur 0,0044 cm beträgt. Es ist erklärlich, daß so kleine Werte zunächst übersehen werden konnten, daß man sie erst auffand, nachdem die Theorie ihr Vorhandensein als notwendig erkannt hatte.

Es mag hier bemerkt werden, daß die Dampfdruckunterschiede zwischen Kristall und unterkühlter Schmelze auch aus der Schmelzwärme, dem Dampfvolum und der absoluten Schmelztemperatur berechenbar sind. Die Rechnung ist für einige Fälle (Wasser, Benzol etc.) durchgeführt worden, und hat vorzügliche Übereinstimmung mit der unmittelbaren Messung ergeben.¹⁹⁴

133. Schmelzen und Kristallisieren. Überschreitungserscheinungen. Wird eine Flüssigkeit bei einem kleineren als dem kritischen Druck durch Wärmezufuhr vergast, oder umgekehrt ein Gas durch Wärme-

¹⁹⁴ Siehe z. B. FERCHÉ, Wied. Ann. 44, 265 (1891): vgl. W. NERNST, Theor. Chemie (4), 74 ff.

entziehung verflüssigt, so können nach beiden Richtungen hin Überschreitungen eintreten, wie wir schon weiter oben (Seite 176) gesehen haben. Die Flüssigkeit kann überhitzt, das Gas unterkühlt werden, ohne daß Dampfbildung oder Flüssigkeitsbildung beobachtet wird. Wie ebenfalls schon erwähnt (Seite 193), ist Analoges für den Übergang von Flüssigkeit in Kristall bekannt, nicht aber für den umgekehrten Vorgang. Während sich Dämpfe nur schwer um wenige Grade unterkühlen lassen, ohne daß Tröpfchenbildung in ihnen stattfindet, und während sich Flüssigkeiten meist auch nur schwierig und unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen um 20 oder 30 Grad, selten höher, überhitzen lassen, bis Dampfbildung erfolgt, lassen sich viele Flüssigkeiten leicht stark, zuweilen um Hunderte von Graden unterkühlen, ohne daß die zu erwartenden Kristalle auftreten. All diese Überschreitungserscheinungen sind nicht nur von theoretischem Interesse, sie sind auch von größter Bedeutung wegen der wichtigen Rolle, die sie im Laboratorium des Chemikers, im täglichen Leben des Menschen und in der großen Natur spielen. Es ist deshalb notwendig und von großer Wichtigkeit, diese Erscheinungen näher kennen zu lernen, vor allem die Bedingungen ihres Eintretens, ihrer Erhaltung und ihres Aufhörens genau festzulegen.

134. Unterkühlter Dampf. Soll ein Dampf, z. B. Wasserdampf, unterkühlt werden, das heißt, auf eine tiefere Temperatur gebracht werden, als es seiner Konzentration entspricht, so gelingt dies nur, wenn der Dampf ganz rein ist, namentlich rein von Flüssigkeitsnebeln und von festem Staub, während Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff etc., unschädlich sind. Die Verhältnisse lassen sich leicht auf folgende Weise studieren und demonstrieren. In eine große, mit Zimmerluft gefüllte Flasche bringt man etwas Wasser, mit dem man die Flaschenwände gut benetzt. Die Flasche wird mit Gummistopfen, Glasrohr und Schlauch mit einer zweiten Flasche verbunden, zunächst jedoch ist der verbindende Schlauch durch Quetschhahn abgesperrt. Die zweite Flasche wird etwas evakuiert, darauf der Quetschhahn momentan geöffnet. Sofort erfüllt sich die erste Flasche mit dichtem Nebel. Der Grund ist folgender. Dadurch, daß das Gas aus der ersten Flasche in die zweite überströmt, leistet es Arbeit und kühlt sich entsprechend ab. Der Wasserdampf in der Flasche wird zwar durch das Überströmen in die zweite Flasche auch verdünnt, doch überwiegt der Einfluß der Abkühlung, folglich ist der Wasserdampf konzentrierter, als es der Temperatur entspricht. Der überschießende Wasserdampf scheidet sich nun aber an den Staubpartikelchen aus, die mit der Zimmerluft in die Flasche kamen und hier schweben bleiben, durch Reflexion als „Sonnenstäubchen“ sichtbar werdend, wenn man einen intensiven Lichtstrahl durch die sonst dunkle Flasche fallen läßt. Die Flasche nebst Inhalt nimmt durch Wärmeaufnahme von außen her schnell wieder Zimmertemperatur an, und die durch Wasseraufnahme beschwerten Stäubchen fallen beschleunigt zu Boden. Ist nach einiger Zeit kein Nebel mehr sichtbar, so tritt bei Wiederholung des Versuches der Wassernebel merklich spärlicher auf — eine Folge der Verminderung der Stäubchen in der Flaschenluft. Nach mehrfacher Wiederholung des Versuches tritt bei gleichbleibender Abkühlung überhaupt keine Nebelbildung mehr ein, Durchleuchtung der

Flasche zeigt, daß gleichzeitig die „Sonnenstäubchen“ verschwunden sind. Der Dampf bleibt unterkühlt.

Derselbe Effekt, den mehrfache Wiederholung des Versuches herbeiführt, läßt sich übrigens auch erreichen, wenn man die frisch hergerichtete Flasche vor dem ersten Versuch einen Tag lang ruhig stehen läßt. Wie die Durchleuchtung zeigt, sind dann die Stäubchen verschwunden, sie sind zu Boden in das Wasser gefallen, was dadurch noch beschleunigt wird, daß aller Staub hygroskopisch ist. Man erreicht das Ziel noch besser, wenn man anfangs warmes Wasser in die Flasche tut, weil dann der Staub während des Abkühlens noch feuchter wird und sicherer zu Boden fällt. Dann bleibt die Flasche schon bei der ersten Verdünnung sicher klar.

Aber auch bei gänzlich staub- und nebelfreiem Dampf läßt sich letzterer nicht beliebig stark und lange unterkühlen. Es ist dies eine Tatsache, die im Lichte der kinetischen Vorstellungen besonderer Beachtung wert ist. In mit Wasserdampf bei 18° gesättigter Luft von Atmosphärendruck ist z. B. die Konzentration des Wasserdampfes nur 0,0000152, das heißt im ccm sind nur 0,0000152 g vorhanden. Auf eine Molekel Wasserdampf sind 10,13 Molekeln Sauerstoff und 38,55 Molekeln Stickstoff vorhanden, so daß nur immer die 50. Molekel eine Wasserdampfmolekel ist. Erfahrungsgemäß verteilt sich der Wasserdampf sehr gleichmäßig in einem Gasraum. Wäre und bliebe nun diese Verteilung bis auf die Molekeln eine gleichmäßige, so würden immer je 2 Wasserdampfmolekeln durch eine große Zahl fremder Molekeln getrennt sein, es bliebe deshalb unverständlich, wie infolge geringer Kompression oder geringer Abkühlung der so äußerst verdünnte Wasserdampf plötzlich das 60000mal so konzentrierte flüssige Wasser abzuschneiden vermag. Denn wenn flüssiges Wasser entstehen soll, muß doch eine gewisse, vermutlich nicht ganz kleine Anzahl von Wasserdampfmolekeln in einem Punkte unter geeigneten Bedingungen zusammentreffen. Die kinetische Theorie der Gase bietet nun eine sehr glückliche Lösung dieser Schwierigkeit durch die Annahme, daß sich die Molekeln regellos mit sehr großen Geschwindigkeiten durcheinander bewegen, so daß die Möglichkeit aller denkbaren Zusammentreffen gegeben ist. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung läßt sich sogar ermitteln, in welchen Zeitabständen sich gewisse Molekelkombinationen herstellen werden. Mischt man z. B. 1 ccm Sauerstoff mit 99 ccm Stickstoff, so können sich die Sauerstoffmolekeln auf ihrer rastlosen Wanderung einmal so begegnen, daß sie wieder alle in einem Würfel von 1 ccm Inhalt vereinigt sind, ohne daß ihnen auch nur eine Stickstoffmolekel beigemischt bliebe. Rechnungen derart, wie sie besonders von BOLZMANN¹⁹⁵ durchgeführt worden sind, ergeben, daß solche ganz außergewöhnlichen Zusammentreffen immer erst nach ganz ungeheuren Zeiten zu erwarten sind, während Bildung kleinster Tröpfchen flüssigen Wassers aus übersättigtem Wasserdampf als unendlich viel häufigere Resultate sich ergeben. Ja, wie Überlegung und Rechnung zeigt, müssen auch in ungesättigtem Wasserdampf häufig Tröpfchen entstehen, jedoch können dieselben natürlich nicht bestehen bleiben, sie verschwinden wieder durch Verdampfen, ehe sie sichtbare Dimensionen annehmen.

¹⁹⁵ Gastheorie I und II (Leipzig 1895 und 1898).

Je stärker die Unterkühlung wird, desto früher tritt im allgemeinen Tröpfchenbildung ein. Es ist dies verständlich, denn bei fallender Temperatur nimmt die Bewegungsenergie der Molekeln ab, so daß sie beim Aufeinandertreffen der Molekeln häufiger von den in der Flüssigkeit wirkenden Anziehungskräften überwunden werden kann, die einmal entstandenen kleinsten Tröpfchen oder „Flüssigkeitskeime“ aber werden seltener wieder zerfallen dadurch, daß ihre Molekeln mehr als mittlere Temperatur annehmen und verdampfen. Die Flüssigkeitskeime von anfangs molekularen Dimensionen werden aber um so schneller in das Bereich der Sichtbarkeit hineinwachsen, je häufiger sie von Molekeln möglichst niederer Temperatur getroffen werden, die sie durch ihre mit der Masse wachsenden Anziehungskräfte festzuhalten vermögen.

135. Aufhebung der Unterkühlung durch Elektronen. Nähert man einer Glasflasche, die unterkühlten Wasserdampf enthält, ein Radiumpräparat, so tritt sofort dichter Nebel in der Flasche auf.¹⁹⁶ Das Radiumpräparat vermag also durch das Glas hindurch die Übersättigung aufzuheben.

Die Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich aus dem, was früher (Seite 119) über die Elektronen und ihr Verhalten gegen Gase gesagt worden ist. Das Radiumpräparat entsendet negative Elektronen, die infolge ihrer ungeheuren Geschwindigkeit die Glaswand der Flasche durchdringen. Hier bilden sie, wie früher angegeben, mit den Gasmolekeln Masseionen, und zwar ganz vornehmlich mit den Wasserdampfmolekeln; denn das Wasser ist ausgezeichnet durch eine ganz besonders große Dielektrizitätskonstante, und die Bildung der Masseionen beruht auf der Wirkung dielektrischer Kräfte. So werden also die Elektronen Zentren von Flüssigkeitskeimen, die sich in dem unterkühlten Dampfraum dann schnell zu sichtbaren Tröpfchen auswachsen. Sollen die Elektronen kondensierend wirken, so muß die Unterkühlung einen ganz bestimmten Grad erreicht haben. Dieses Minimum der Unterkühlung tritt ein, wenn bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck mit Wasserdampf gesättigte Luft plötzlich von 1 auf 1,27 Volume ausgedehnt wird.

136. Praktische Bedeutung der Unterkühlung von Dämpfen. Wie wir gesehen haben, tritt Unterkühlung von Dämpfen in nennenswertem Betrage nur sehr schwer ein, und nur, wenn Störungen der Homogenität durch Staub oder Nebel durchaus fehlen. Diese Vorbedingung für die Entstehung der Unterkühlung wird in ausgedehnterem Maße nur in der Natur in sehr hohen Schichten der Atmosphäre angetroffen, in welchen die Unterkühlung des Wasserdampfes als oft folgenschwere Erscheinung in größtem Maßstabe eintreten kann. Wenn auch in der Regel die Atmosphäre durch feinsten Staub zur Ausbildung stärkerer Unterkühlung nicht geeignet erscheint, so wird zuweilen der störende Staub doch vollständig genug beseitigt, namentlich durch anhaltend feuchtes, regenreiches Wetter.

Ist nun unter derartigen günstigen Verhältnissen in ausgedehnten Luftschichten Übersättigung mit Wasserdampf eingetreten, so kann durch verschiedene Umstände plötzliche Kondensation hervorgerufen werden.

¹⁹⁶ J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) 46, 528 (1898) und (6) 5, 346 (1903).

Zu starke Unterkühlung kann Tröpfchenbildung veranlassen, ebenso aber auch durch andere Luftschichten herbeigeführter Staub oder Nebel, endlich auch starke elektrische Spannungen, deren Ausgleich, wie die stille Entladung, Elektronen erzeugt. Die im unterkühlten Dampf schnell wachsenden Tröpfchen können noch durch mächtige Schichten unterkühlter Luft sinken und schließlich fallen, wodurch „*Wolkenbrüche*“ entstehen, deren Plötzlichkeit und Wasserförderung in kürzester Zeit unerklärlich bliebe, wenn der Wasserdampf nicht die Eigenschaft der Unterkühlbarkeit besäße.

Liegt die Unterkühlungstemperatur beträchtlich unter Null Grad, so treten statt des plötzlichen Regens die ebenfalls durch Plötzlichkeit, kurze Dauer und relativ große Masse ausgezeichneten Schneegestöber ein, die wohl meist dadurch entstehen, daß Wolken feinsten Eiskriställchen in kalte, stark unterkühlte Luftregionen hineinsinken. Da hier der absolute Wassergehalt der Luft viel geringer ist als bei höherer Temperatur, so ist trotz der Großartigkeit des Schauspiels die bei dem „*Schneewolkenbruch*“ zur Erde kommende Wassermasse ungleich geringer als die, welche der Regenwolkenbruch fördert.

137. Überhitzte Flüssigkeiten. Will man Dämpfe unterkühlen, so muß man in erster Linie Flüssigkeitskeime, das heißt kleinste Gebilde der Form, deren Auftreten man verhindern will, fernhalten. Analog ist beim Überhitzen von Flüssigkeiten zu verfahren: Dampfkeime, kleinste, mikroskopische Gasblasen, dürfen nicht vorhanden sein. Die zu überhitzende Flüssigkeit darf deshalb keine Gase gelöst enthalten, die bei steigender Temperatur in Blasen entweichen könnten, wie man das beim Erhitzen gewöhnlichen, das heißt lufthaltigen Wassers täglich beobachten kann. Es dürfen aber auch keine suspendierten festen Teilchen, wie Staub, in der Flüssigkeit schwimmen, denn diese enthalten stets Gase, Luft, eingeschlossen und adsorbiert, so daß sie sehr wirkungsvolle Dampfkeime darstellen. Man sieht dies leicht, wenn man Wasser zum Kochen bringt, in welchem grober Staub schwimmt: die Dampfblasen entwickeln sich stets an den Staubteilchen. Aber auch die Gefäßwandung muß durchaus rein und ohne Rauheiten sein, denn an letzteren bilden sich viel leichter Dampfblasen als an glatten Stellen, auch hinterbleiben an den Rauheiten beim Abreißen der Dampfblasen meist Dampfkeime, welche zu immer neuer Dampfentwicklung Anlaß geben. Kocht man in einem sonst glatten und sauberen Glasgefäß, das aber eine rauhe Stelle besitzt, vielleicht ein angeschmolzenes Sandkörnchen, reines Wasser, so bildet sich häufig nur an dieser Stelle Dampf als eine ununterbrochen aufsteigende Perlenreihe von Blasen, die nach oben hin außerordentlich schnell an Größe zunehmen, ein sicheres Zeichen, daß die Flüssigkeit stark überhitzt ist.

Läßt man die Flüssigkeit nach längerem Kochen erkalten und erhitzt dann von neuem, so haben Rauheiten und Staubteilchen häufig ihre Wirkung als Dampfkeime eingebüßt, weil die an ihnen zurückgebliebenen Dampfbläschen nach vollständigem Fortkochen der Luft durch Kondensation ganz verschwunden sind.

Sehr gut läßt sich die Überhitzung von Wasser in folgender Weise zeigen. Ein einseitig zugeschmolzenes, am anderen Ende offenes, in eine starkwandige Kapillare ausgezogenes und sehr sorgfältig durch Aus-

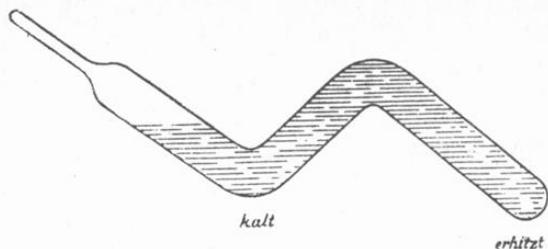


Fig. 39.
Rohr zum Überhitzen von Wasser.

waschen mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure gereinigtes Glasrohr bestehender Form (Fig. 39) wird mit ausgekochtem, frisch destilliertem Wasser fast ganz angefüllt. Dann wird in aufrechter Stellung lange Zeit stark gekocht, wobei die ganze Glaswandung mit der Flamme bestrichen wird,

so daß alle anhaftende Luft sicher mit dem ausströmenden Dampfe entfernt wird. Ist das Wasser so weit verkocht, als es die Figur erkennen läßt, so wird, natürlich ohne das Kochen auch nur einen Moment zu unterbrechen, die Kapillare zugeschmolzen. Man läßt jetzt das Rohr in senkrechter Stellung vollständig erkalten, wobei sich die letzten Spuren von etwa noch vorhandenen Gasen in dem oberen Dampfraum ansammeln. Nachher bringt man das Rohr in die Stellung, wie es die Figur zeigt. Das untere Ende läßt sich nun, am besten im Ölbad, wenn das Rohr gut hergestellt ist, bis gegen 140° erhitzen, ehe explosionsartiges Sieden eintritt. Und doch herrschte im Rohr nur ein Druck von etwa zwei Centimetern Quecksilber, nämlich der Druck, den das Wasser im Rohr an seiner Oberfläche ausübte. Hier hatte aber das Wasser kaum mehr als Zimmertemperatur, weil der absteigende Teil des Rohres verhinderte, daß das heiße Wasser zur Oberfläche gelangte.

Im Sinne der kinetischen Vorstellungen von der Natur der Flüssigkeiten wird man annehmen, daß in einem Punkte der Flüssigkeit eine Anzahl von Molekeln besonders hoher Temperatur zusammentreffen müssen, damit die erste, denkbar kleinste Dampfblase unter Überwindung des Flüssigkeitszusammenhangs entsteht. Dieser Fall wird aber um so leichter eintreten, je höher die mittlere Temperatur der Molekeln, je höher die Flüssigkeit überhitzt ist. Deshalb nimmt die Beständigkeit der Flüssigkeit mit dem Grade der Überhitzung schnell ab. Ist aber erst einmal das kleinste, wenn auch noch unsichtbar kleine Dampfbläschen entstanden, so muß es schnell wachsen durch Aufnahme aller Molekeln, die es treffen und eine höhere Temperatur haben, als es der gerade herrschenden Siedetemperatur entspricht. Durch Ausscheiden aller dieser wärmeren Molekeln verschwindet die Überhitzung, die normale Siedetemperatur greift Platz.

138. Praktische Bedeutung der Überhitzung von Flüssigkeiten.

Im chemischen Laboratorium sowie im Großbetriebe der Technik geschieht es sehr häufig, daß Flüssigkeiten, nicht nur Wasser, sondern auch Alkohol, Äther — dieser besonders leicht — und andere nach längerem Kochen in den Überhitzungszustand übergehen. Nach Vorstehendem ist es verständlich, daß dies besonders leicht eintritt, wenn das Sieden kurze Zeit unterbrochen wurde. Setzt dann die Dampfwicklung in der überhitzten Flüssigkeit plötzlich wieder ein, so kann es geschehen, daß bei offenem Gefäß die Flüssigkeit mehr oder weniger vollständig herausgeschleudert wird, oder daß bei geschlossenem Gefäß

oder wenigstens beengten Auslaßöffnungen der starke Dampfdruck das Gefäß sprengt, worauf z. B. ein Teil der verhängnisvollen Dampfkessel-explosionen zurückzuführen ist.

Man wendet deshalb zahlreiche Mittel an, die unliebsamen Überhitzungen oder Siedeverzüge zu verhindern. Alle diese Mittel sind im letzten Grunde zurückzuführen auf das Streben, in den Flüssigkeiten Dampfkeime zu schaffen und zu erhalten. Recht geeignet hierfür sind poröse und deshalb lufthaltige Körper aller Art, Stückchen von Bimsstein oder unglasiertem Ton, einseitig geschlossene Glaskapillaren. Doch versagen diese, wenn alle Luft herausgekocht und das Sieden unterbrochen war. Sicherer wirkt Einleiten von Luftbläschen durch enge Röhren. Noch besser wirkt, wo angängig, chemische Gasentwicklung. Stückchen von Zink oder Aluminium entwickeln z. B. mit reinem Wasser an sich kein Gas, doch bedecken sie sich bei Kochhitze mit einer unsichtbaren Schicht von Wasserstoff, die vollständig ausreicht, den Siedeverzug zu verhindern. Und diese Wasserstoffschicht hat den Vorzug, sich selbsttätig unablässig zu erneuern.

139. Unterkühlte Schmelzen. Wie schon erwähnt, lassen sich Flüssigkeiten im allgemeinen leicht, oft beliebig stark unterkühlen, ohne daß Kristallisation eintritt. Jedem Chemiker ist diese Erscheinung von den Schmelzpunktbestimmungen her geläufig, denn in einem sehr großen Bruchteil der Fälle nimmt man wahr, daß bei steigender Temperatur aus Kristallen entstandene Schmelzen nicht sofort wieder kristallisieren, wenn die nachher fallende Temperatur wieder den Schmelzpunkt passiert. Meist erfolgt erst wieder Kristallisation bei mehr oder weniger tiefer Temperatur, oder sie bleibt oft auch ganz aus, ohne daß sich der Stoff etwa zersetzt hätte. Die Schmelzen gehen dann ganz stetig in amorphe, glasige Massen über.

Bei den unterkühlten Dämpfen und den überhitzten Flüssigkeiten zeigte es sich, daß diese Gebilde um so unbeständiger werden, je weiter Unterkühlung oder Überhitzung fortschritten, so daß gewisse Grenzen überhaupt nicht überschritten werden konnten. Bei den unterkühlten Flüssigkeiten aber ergeben sich ganz andere Verhältnisse. Hier steigt zwar die Unbeständigkeit zunächst mit der Unterkühlung, erreicht dann aber ein Maximum und fällt darauf so stark ab, daß sehr stark unterkühlte Flüssigkeiten oft ganz beständig erscheinen. Als Maß der Beständigkeit kann man die Zeit einführen, während welcher sich die gegebene Flüssigkeitsmenge im unterkühlten Zustande erhält, ehe sie unter Ausschluß äußerer Störung zu kristallisieren beginnt. Doch nicht nur der Grad der Unterkühlung, sondern auch die Menge des unterkühlten Stoffes ist für die Beständigkeit von Bedeutung; denn kleine Tröpfchen lassen sich viel leichter unterkühlen als große Flüssigkeitsmengen. Sehr schön läßt sich das am Schwefel folgendermaßen beobachten. Man erwärmt etwas Schwefel ganz gelinde in einem Uhrgläschen, über das man einen Objektträger deckt. Letzterer beschlägt dann sehr bald mit einem Hauch zum Teil mikroskopisch kleiner Schwefeltröpfchen. Diese lassen sich, wohl verdeckt, bei Zimmertemperatur sehr lange aufheben, ohne zu kristallisieren, wie namentlich die Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop mit voller Sicherheit zeigt. Größere, geschmolzene Schwefelmengen kristallisieren aber beim Abkühlen sehr leicht. Und selbst die

sublimierten Tropfen zeigen Verschiedenheiten. Sie erweisen sich unter dem Mikroskop sehr verschieden groß und es zeigt sich, daß, wenn nach einiger Zeit die Kristallisation hier und da eintritt, es vorherrschend gerade die größeren sind, welche zuerst kristallisieren.

Die dem Buche beigegebene Lichtdrucktafel zeigt die Mikrophotographie eines solchen durch Sublimation entstandenen Beschlages von Schwefeltröpfchen.¹⁹⁷ Die verschiedene Größe der letzteren ist sehr schön zu sehen, auch die teilweise streifige Anordnung, hervorgerufen durch das Abwischen des Deckglases vor der Erzeugung des Beschlages. E

Das hier dargestellte Präparat ist nun zunächst auch sehr geeignet, die früher (Seite 180) erörterte Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Größe der Tröpfchen zu demonstrieren. Gleich nach der Herstellung sind nämlich die Tröpfchen viel gleichmäßiger in der Größe und in der Verteilung, so daß ganze Partien des Präparates bei oberflächlicher Betrachtung ganz gleichförmig erscheinen, namentlich wenn man die Glasplatte den Dämpfen nur recht kurze Zeit aussetzt, so daß die Tröpfchen sich recht schnell bilden und sehr klein bleiben.

Nach einiger Zeit, schon ehe irgendwo die Kristallisation beginnt, sieht man dann aber, daß die Tröpfchen sich mehr und mehr differenzieren, die größeren wachsen auf Kosten der kleineren, und um erstere beginnen die Höfe zu entstehen.

Die Photographie zeigt ein noch späteres Stadium des Präparates.

Ein Teil der Tropfen ist schon kristallisiert, was an der geradlinig gewordenen Begrenzung und veränderten Lichtbrechung sofort zu erkennen ist. Die Kristalle sind zum Teil schon zu beträchtlicher Größe angewachsen, und zwar auf Kosten der zunächst gelegenen Schwefeltröpfchen. Die Kristalle umgeben sich deshalb mit schwefelfreien, bald zusammenfließenden Höfen, aus welchen die Schwefeltröpfchen durch Verdampfen vollständig verschwunden sind — eine schöne Illustration zu der Tatsache, daß Schwefel einerseits bei Zimmertemperatur, also 100° unter der Schmelztemperatur, überhaupt noch einen recht wirksamen Dampfdruck hat, und daß andererseits der Dampfdruck der unterkühlten, flüssigen Tröpfchen größer ist als der der Kriställchen. Nach einigen Tagen sind die Kriställchen vermehrt und gewachsen, die Tröpfchen aber vollständig verschwunden.

All diese Tatsachen zeigen nun wieder eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem, was nach den kinetischen Vorstellungen zu erwarten ist.¹⁹⁸ Wenn in einer unterkühlten Flüssigkeit überhaupt in irgendeinem Punkt Kristallisation einsetzen soll, so muß sich dieser Punkt von anderen unterscheiden, der Stoff besitzt also nicht an allen Punkten gleiche Eigenschaften. Die kinetische Molekulartheorie macht dies erklärlich; sie verlangt, daß an verschiedenen Punkten im allgemeinen in unendlichem Wechsel verschiedene Temperatur, das ist verschiedene Molekularbewegung und verschiedene Konstellation der Molekeln angetroffen werde. Der Kristall hat nun einen kleineren Energieinhalt als die Flüssigkeit gleicher Temperatur (Schmelzwärme!), deshalb kann in der Flüssigkeit ein Kristallkeim nur entstehen, wo eine entsprechende Anzahl Molekeln tiefer Temperatur in glücklicher Konstellation zusam-

¹⁹⁷ Die Photographie hat Herr Privatdozent Dr. A. Stock auf meine Bitte hin angefertigt und mir freundlichst zur Verfügung gestellt. Vergrößerung 200fach.

¹⁹⁸ Vgl. DE COPPET, A. ch. ph. (5) 6, 275 (1875).

mentreffen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür wächst aber mit der Anzahl der Molekeln tiefer Temperatur, mit der Verminderung der Durchschnittstemperatur, mit der Unterkühlung. Die Wahrscheinlichkeit wächst aber auch mit der Anzahl der überhaupt vorhandenen Molekeln, also mit der Menge der unterkühlten Flüssigkeit. Deshalb kristallisiert die unterkühlte Flüssigkeit um so eher, je größer die Menge und je stärker die Unterkühlung.

Man kann die Beständigkeit der unterkühlten Schmelze auch in anderer Weise messen, nämlich dadurch, daß man ermittelt, wieviel Kristallisationskeime oder Kristallisationszentren in cbmm Schmelze pro Minute entstehen. Es hat sich gezeigt, daß die Zahl dieser Keime im Vergleich zur Zahl der Molekeln eine verschwindend kleine ist, nämlich günstigen Falles pro Minute und cbmm etwa 1000.¹⁹⁹ Hieraus ergibt sich, wie verhältnismäßig selten sich die Molekeln auch in den günstigsten Fällen unter Bedingungen begegnen, welche Kristallbildung ermöglicht. Das macht es verständlich, daß in anderen Fällen die Kristallbildung so lange ausbleibt.

Mit fallender Temperatur vermindert sich nun aber die Beweglichkeit der Molekeln, wie sich schon daraus ergibt, daß stark unterkühlte Flüssigkeiten weniger beweglich, zäher werden, und schließlich sogar Erscheinungen von Formelastizität erkennen lassen. Mit der Beweglichkeit der Molekeln verringert sich aber auch die Fähigkeit, durch Bewegung in für die Kristallbildung günstige Konstellationen zu gelangen. Kompensieren sich bei fallender Temperatur beide Einflüsse, so wird das Minimum der Beständigkeit der unterkühlten Schmelze erreicht, bei weiter fallender Temperatur überwiegt dann der verzögernde Einfluß der rasch zunehmenden Unbeweglichkeit der Molekeln, die Beständigkeit nimmt schnell zu und wird oft scheinbar unbegrenzt.

Fälle von sehr starker Unterkühlung und größter Beständigkeit der amorph erstarrten Schmelzen sind häufig. Das durch Schmelzen von Bergkristall erhaltene amorphe, zu chemischen Geräten verwandte Siliciumdioxid, sowie viele Silikate im reinen oder gemischten Zustande (Gläser, Laven) seien als typische Beispiele genannt.

Es ist nach Vorstehendem leicht verständlich, daß diese stark unterkühlten Schmelzen oder „Gläser“ um so leichter erhalten werden, je schneller die Schmelzen abgekühlt werden; denn hierdurch wird die kritische Zeit, wo die Schmelze die für die Kristallbildung günstige Temperatur besitzt, verkürzt, also die Wahrscheinlichkeit der Kristallentstehung entsprechend verringert. So erhält man z. B. den unterkühlten, amorphen Schwefel dadurch, daß man die hoch erhitzte Flüssigkeit in dünnem Strahle in kaltes Wasser gießt.

Umgekehrt aber kann man die bis zur Beständigkeit unterkühlten Schmelzen dadurch zum Kristallisieren bringen, daß man sie durch Erwärmen bis nahe zum Schmelzpunkt in die Zone geringer Beständigkeit bringt. Die amorphen „Gläser“ kristallisieren hier mehr oder weniger schnell, sie „entglasen“. Dies tritt sowohl bei reinen Stoffen (Siliciumdioxid) als auch bei Gemischen (Gläser, Laven) ein. Man kann es im Laboratorium an dauernd hoch erhitzten „Quarz“-Gefäßen und an Glasgefäßen beobachten, in der Natur in großem Maßstabe an Laven (an gewissen „Kontaktmetamorphosen“).

¹⁹⁹ cf. G. TAMMANN, Z. f. physik. Ch. 25, 441 (1898).

140. Einleitung der Kristallisation von unterkühlten Schmelzen.

Die Entstehung von Kristallen in unterkühlten Schmelzen kann durch verschiedene Mittel erleichtert werden. Zu diesen Mitteln gehört z. B. mechanische Erschütterung. Reines, ausgekochtes Wasser, das in eine luftleere Glaskugel eingeschmolzen ist, kann in ruhigem Zustande beträchtlich unterkühlt werden. Schüttelt man aber die Kugel heftig, so durchsetzt sich das Wasser sofort mit zahllosen Eisflitterchen. Analog bringt man unterkühlte Flüssigkeiten dadurch zum Kristallisieren, daß man die — meist gläsernen — Gefäßwandungen mit einem harten Gegenstande, z. B. einem Glasstabe, kratzt. Doch scheint für diese mechanische Einleitung der Kristallisation ein bestimmter Grad der Unterkühlung erforderlich zu sein, der von Stoff zu Stoff veränderlich ist, wie schon FAHRENHEIT²⁰⁰, der Entdecker der Überkaltungserscheinungen, am Wasser vor fast 200 Jahren richtig beobachtete.

Ein durchaus sicheres und durchaus allgemeines Mittel, eine schwach unterkühlte Schmelze zum Kristallisieren zu bringen, die von selbst oder durch mechanische Mittel nicht kristallisiert, ist es, ihr etwas von der Kristallart zuzusetzen, die entstehen soll. Es ist das also ganz analog, als wenn unterkühlte Dämpfe durch „Flüssigkeitskeime“ (feinste Tröpfchen) zur Kondensation oder überhitzte Flüssigkeiten durch „Dampfkeime“ (kleinste Bläschen) zum Sieden gebracht werden. Der in die unterkühlte Schmelze eingeführte Kristall wächst weiter auch unter Bedingungen, wo ein Kristall von selbst nicht neu entsteht. Es ist dies im kinetischen Sinne leicht verständlich, denn der schon vorhandene Kristall hält auch einzelne Molekeln niederer Temperatur fest, die in günstiger Konstellation auf ihn treffen, während zum Zustandekommen des ersten Kriställchens oder „Kristallkeimes“ mehrere, vielleicht viele Molekeln niederer Temperatur in günstiger Konstellation zusammentreffen müssen.²⁰¹ Wie zu erwarten war, braucht aber der die Kristallisation auslösende Kristall nicht von derselben Art zu sein, wie die aus der Schmelze entstehenden Kristalle, es genügt, wenn beide Kristallarten isomorph sind. So wird unterkühltes m-Chlornitrobenzol durch isomorphes m-Bromnitrobenzol zum Kristallisieren gebracht, nicht aber durch das isomere, aber anders kristallisierende p-Chlornitrobenzol.²⁰² Es wäre übrigens denkbar, daß isomorphe Kristalle doch nicht ganz so zuverlässig die Kristallisation herbeiführen wie identische Kristalle, weil die Isomorphie ja niemals eine absolute ist. Es wäre deshalb möglich, daß zwischen dem Grade der Isomorphie und zwischen dem Grade der zum Eintreten der Kristallisation erforderlichen Unterkühlung eine Beziehung besteht, woraus sich ein angebbares Maß für den Grad des Isomorphismus herleiten ließe. Untersuchungen hierüber fehlen noch.

141. Der Ort der Wirksamkeit von Kristallkeimen auf unterkühlte Schmelzen. Zuweilen kann man beobachten, daß in einer ruhenden unterkühlten Schmelze bei Berührung mit einem Kristall an räumlich weit getrennten Punkten durch die ganze Masse hin scheinbar gleich-

²⁰⁰ Phil. Trans. 39, 78 (1724). Vgl. auch OSTWALD'S „Klassiker der exakten Wissenschaften“ Nr. 57.

²⁰¹ Vgl. hierzu F. W. KÜSTER, Z. f. anorg. Ch. 33, 363 ff., auch weiter unten bei „übersättigte Lösungen“.

²⁰² W. OSTWALD, Lehrbuch II², 388.

zeitig Kristallbildung beginnt. Man gewinnt so den Eindruck, daß die Schmelze durch die Berührung mit dem Kristall in einem Punkte in allen ihren Punkten eine plötzliche Veränderung erführe, doch muß betont werden, daß diese Erscheinung nur bei Schmelzen eintritt, die an sich schon sehr unbeständig sind und deshalb schon bei dem geringsten äußeren Anlaß auch ohne Kristallimpfung zu kristallisieren beginnen. Sind aber die Schmelzen beständiger, so läßt sich im Gegenteil zeigen, daß der Kristallisationsvorgang nur in der unmittelbaren Berührungsfläche zwischen Kristall und Schmelze erfolgt, daß deshalb die Kristallisation sofort aufhört, wenn der veranlassende Kristall wieder aus der Schmelze entfernt wird.

Sehr geeignet zur Demonstration dieser Verhältnisse ist eine Schmelze von Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz schmilzt schon bei 56° . Schmilzt man etwa 1 kg dieses Salzes in einem mit einem großen Uhrglas bedeckten Becherglase, so hält sich die Schmelze auch bei Zimmertemperatur sehr gut. Auch wenn das Uhrglas fortgenommen wird, erfolgt Kristallbildung nicht, vorausgesetzt, daß kein Staub in das Glas fällt; denn der Staub enthält in Räumen, in denen mit Thiosulfat operiert worden ist, fast stets Keime des Salzes. Taucht man einen durch Waschen mit Wasser sterilisierten Glasstab in die Schmelze, so erfolgt keine Kristallisation, der Glasstab kann herausgehoben werden mit einem Tropfen Schmelze am unteren Ende. Diesen Tropfen berührt man momentan mit einem Kristall Thiosulfat, worauf der Tropfen sofort zu einer kompakten Kristallmasse erstarrt, die meist ganz fest am Glasstabe haftet. Etwa doch vorhandene lose Kriställchen können durch ganz kurzes Eintauchen in Wasser beseitigt werden.

Taucht man nun diese fest am Glasstab sitzende Kristalldruse vorsichtig in die Schmelze, so wächst die Druse sofort nach allen Seiten, namentlich nach unten, sehr schnell weiter, so daß sie nach wenig Sekunden mehrere Centimeter Durchmesser hat. Hebt man nun den Glasstab vorsichtig wieder empor, so daß von der Druse nichts abfällt, so schreitet die Kristallisation im Becherglase nicht weiter fort, die Schmelze hält sich vielmehr, nachdem das Uhrglas (steril!) wieder aufgelegt ist, so gut wie vor der Animpfung. Mit dem Kristall ist also auch die Ursache der Kristallbildung beseitigt.

Bei vorsichtiger Ausführung gelingt der Versuch fast jedesmal, so daß er als Vorlesungsversuch sehr geeignet ist.

142. Wirksamkeitsgrenze der Kristallkeime. Nach den Vorstellungen, die weiter oben (Seite 82) vom Wesen der Kristalle entwickelt worden sind, kann ein Kristall nicht beliebig klein gedacht werden. Der kristallisierte Stoff muß vielmehr in dem Moment aufhören, das zu sein, was er war, wo bei fortgesetzter Teilung nicht mehr die Anzahl von Molekeln zusammenbleiben, welche erforderlich sind, alle Punkte des dem Kristall zugrunde liegenden Punktsystemes so zu besetzen, daß der kleinstmögliche Kristall der in Frage stehenden Art vollständig zustande kommt. Könnte man Kristalle so weit zerkleinern, daß auch noch diese kleinstmöglichen Kristalle oder „Elementarkristalle“, „Kristallkeime“, zertrümmert werden, so wäre zu erwarten, daß dieses feine Pulver die Eigenschaften des kristallisierten Stoffes verloren hat, also auch die Kristallisation der unterkühlten Schmelze des Stoffes nicht mehr herbei-

zuführen vermag. Direkte so weit gehende Zerkleinerung ist natürlich nicht zu erreichen, wohl aber hat OSTWALD²⁰³ auf einem Umwege sehr interessante diesbezügliche Resultate erhalten.

Salizylsäurephenylester oder Salol wurde in der bei den Homöopathen üblichen Weise mit 9 Teilen feinsten Quarzpulvers verrieben, ein Teil dieser Mischung wieder mit 9 Teilen Quarz, ein Teil dieser zweiten Mischung wieder mit 9 Teilen Quarz u. s. w. Bezeichnet man diese Mischungen mit D1; D2; D3 u. s. f., so enthält D1 pro Gramm 10^{-1} g Salol, D2 pro Gramm 10^{-2} g Salol, D_x pro Gramm 10^{-x} g Salol. Frisch bereitet vermochten nun noch 10^{-4} g der Mischung D6 unterkühltes Salol zum Kristallisieren zu bringen, die Mischung D7 aber war unwirksam. Diese noch wirksame Probe enthielt aber nur 10^{-10} g (0,0000000001 g), doch läßt sich hieraus nicht schließen, wie groß die einzelnen wirksamen Kristalle noch waren, da ja ihre Zahl gänzlich unbekannt ist. Bildete alles Salol der wirksamen Probe ein Würfelchen, so würde dies etwa 0,00046 cm Seitenlänge haben, also mikroskopisch noch gerade sichtbar sein. Nun besteht aber die wirksame Probe nach mikroskopischer Schätzung aus etwa $4 \cdot 10^7$ Körperchen. Nimmt man an, daß die Salol- und Quarzkörperchen etwa gleich groß sind, so wären in der Probe rund 100 Salolkriställchen vorhanden, so daß eines derselben 10^{-12} g wöge oder ein Würfelchen von 0,0001 cm Seitenlänge darstellte. Ein solches Kriställchen könnte dann aber immer noch aus etwa 10^{10} Molekeln bestehen (vgl. Seite 180).

Diese Verreibungen von Salol in Quarzpulver erlitten nun aber beim Aufbewahren im fest verschlossenen Glase eine höchst merkwürdige Veränderung: D6 wurde sehr schnell, D5 langsamer, D4 noch langsamer unwirksam, D1, D2 und D3 aber blieben dauernd wirksam. Diese Erscheinung ist wie folgt zu erklären. Das Quarzpulver besitzt, wie jeder andere feste Körper, die Fähigkeit, auf seiner Oberfläche Gase und Dämpfe bis zu einem gewissen Betrage zu verdichten oder zu adsorbieren. Nun ist das Salol ein, wenn auch nur langsam, flüchtiger Stoff, die Oberfläche des Quarzes aber ist im Vergleich zu der vorhandenen Salolmenge außerordentlich groß. Die konzentrierteste, unwirksam gewordene Verreibung D4 enthält im Gramm 0,0001 g Salol, das Quarzpulver besteht, wie das Mikroskop erkennen läßt, aus Teilchen von der durchschnittlichen Größe eines Würfels von 10^{-4} cm Seitenlänge. Im Gramm der Mischung sind hiernach $0,4 \cdot 10^{12}$ Würfelchen vorhanden, die zusammen $2,4 \cdot 10^4$ qcm Oberfläche besitzen. Verdampft nun alles Salol und schlägt sich gleichmäßig auf der ganzen Quarzoberfläche nieder, so kommt auf 1 qcm Oberfläche $10^{-4} : 2,4 \cdot 10^4 = 4 \cdot 10^{-9}$ g. Die adsorbierte Schicht hätte demnach eine Dicke von $4 \cdot 10^{-9}$ cm, das wäre aber weniger als der Durchmesser der Molekeln (siehe Seite 179). Es ist deshalb zu schließen, daß die Molekeln des adsorbierten Salols auf der Quarzoberfläche einzeln, ohne gegenseitige Berührung verteilt sind, also keine Kristallkeime bilden konnten, durch welche die Unterkühlung aufgehoben würde.

Denkt man sich andererseits das Salol der wirksam bleibenden Verreibung D3 gleichmäßig auf die Quarzoberfläche verteilt, so entstünde eine Schicht von $4 \cdot 10^{-8}$ cm Dicke, was einer mehrfachen Molekelschicht entsprechen würde. Eine solche Schicht kann aber durch ent-

²⁰³ Zeitschr. f. physik. Ch. 22, 289 (1897).

sprechende Anordnung der Molekeln Kristallstruktur besitzen und dementsprechend Kristallwirkung ausüben, wie es der Versuch ja auch ergibt. Mithin führten diese Versuche zu denselben Vorstellungen über die molekularen Dimensionen, wie die früheren, auf ganz anderer Grundlage beruhenden Rechnungen von Seite 179 und 180.

143. Die Kristallisationsgeschwindigkeit. Kommt ein Kristall mit seiner unterkühlten Schmelze in Berührung, so wächst er, das heißt, seine Flächen rücken dadurch gegen die Flüssigkeit vor, daß sich immer neue Mengen der letzteren als Kristallmasse auf den Kristallflächen niederschlagen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher eine Kristallfläche gegen die Schmelze vorrückt, wollen wir als Kristallisationsgeschwindigkeit bezeichnen. Es ist dies festzuhalten, weil von anderer Seite²⁰⁴ auch andere Kristallisationsvorgänge, z. B. solche, wo in der Schmelze Kristallbildung durch Auftreten neuer Kristallkeime stattfindet, zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit herangezogen worden sind, wodurch der Begriff aber seine Einfachheit einbüßt. Es ist klar, daß an einem Kristall nur die gleichwertigen Flächen gleiche Kristallisationsgeschwindigkeit besitzen können, daß es also gegebenen Falles erforderlich wäre anzugeben, auf welche Fläche sich die Angabe bezieht.

Es ist schwierig, die reine Kristallisationsgeschwindigkeit messend zu verfolgen. Sowie der Kristall mit der unterkühlten Schmelze in Berührung kommt, erleidet die Unterkühlung durch die auftretende Kristallisationswärme eine Verminderung. Die Temperatur kann aber an der Berührungsstelle zwischen Kristall und Schmelze niemals, wie wohl angenommen worden ist, die Schmelztemperatur erreichen; denn dann bestünde Gleichgewicht zwischen Schmelze und Kristall, die Kristallisationsgeschwindigkeit würde Null. Vielmehr bewirkt die Wärmeableitung durch Kristall und Flüssigkeit, daß eine Unterkühlung bestehen bleibt. Trotz zahlreicher Komplikationen, welche bei der Ausführung der Versuche eintreten und die Resultate trüben²⁰⁵, hat sich ergeben, wie schon GERNEZ²⁰⁶ und MOORE²⁰⁷ fanden, daß innerhalb weiter Temperaturgrenzen die Kristallisationsgeschwindigkeit dem Unterkühlungsgrade proportional ist. Dieses Verhalten ist auf Grund einfacher theoretischer Überlegungen²⁰⁸ zu erwarten. Je tiefer die Temperatur ist, um so mehr Molekeln werden den Kristall mit so kleiner Geschwindigkeit treffen, daß sie von ihm festgehalten werden können, und um so weniger Molekeln werden infolge zu heftiger Wärmebewegung wieder aus dem Kristallverbande ausscheiden. Doch hat die Temperaturerniedrigung auch noch eine andere Wirkung, die der vorigen entgegensteht: die Verminderung der Molekelbeweglichkeit in der Flüssigkeit führt dazu, daß die Zahl der den Kristall günstig treffenden Molekeln immer kleiner wird, und zwar überwiegt letzterer Einfluß bei immer stärker werdender Unterkühlung immer mehr, die Kristallisationsgeschwindigkeit erreicht deshalb ein Maximum

²⁰⁴ Z. B. von G. TAMMANN.

²⁰⁵ Vgl. besonders G. TAMMANN, Z. f. physik. Ch. 24, 152 (1897); 25, 441; 26, 307 (1898); 29, 51 (1899).

²⁰⁶ Compt. rend. 95, 1278 (1882).

²⁰⁷ Z. f. physik. Ch. 12, 545 (1893).

²⁰⁸ F. W. KÜSTER, Z. f. phys. Ch. 25, 480; 27, 224 (1898).

und fällt dann rasch zu sehr kleinen Werten ab, die praktisch Null werden können. Das Anwachsen der Unterkühlung wirkt hier also auf die Kristallisationsgeschwindigkeit in ganz derselben Weise wie auf die Unbeständigkeit der unterkühlten Schmelze überhaupt (siehe oben S. 200).

Stellt man die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung graphisch dar, so erhält man Kurven vom Aussehen

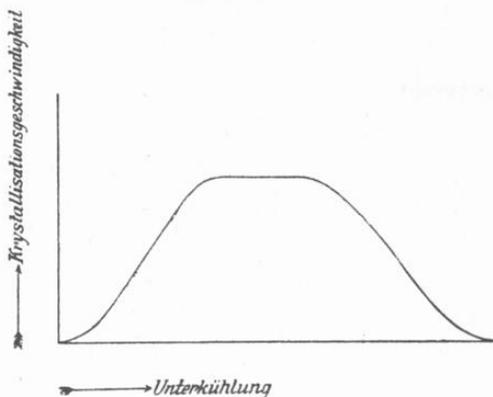


Fig. 40.

Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von dem Grade der Unterkühlung.

der in Figur 40 dargestellten. Zunächst steigt also die Kristallisationsgeschwindigkeit schneller als die Unterkühlung, was aber vielleicht nur eine Folge von störenden Nebeneinflüssen ist, dann aber folgt eine lange Strecke, wo Proportionalität beider Größen gefunden wird. Durch allmählichen Übergang wird ein Maximum erreicht, das sich über ein mehr oder weniger großes Temperaturintervall hin konstant erhält, ohne daß für diese Tatsache bisher eine befriedigende theoretische Erklärung gefunden wäre. An das Maxi-

E

zum Schluß asymptotisch der Null nähernde Abfall.

Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit ändert sich von Stoff zu Stoff ganz außerordentlich stark. Sie beträgt z. B. für Phosphor 100, für Azobenzol 0,95, für Benzophenon 0,092, für Salol 0,0067 und für Betol 0,0017 cm pro Sekunde. Es muß jedoch bemerkt werden, daß sich diese maximalen Geschwindigkeiten auf sehr verschieden starke Unterkühlungen beziehen, also nicht wohl direkt vergleichbar sind. Es wäre zum Vergleich wohl richtiger anzugeben, wie sich in der Zone, wo sich Geschwindigkeit und Unterkühlung proportional ändern, beide Größen zueinander verhalten.

144. Praktische Bedeutung der Unterkühlung von Flüssigkeiten. Die Unterkühlung von Flüssigkeiten ist eine Erscheinung, die im Laboratorium des Chemikers sehr häufig zur Beobachtung gelangt und oft recht lästig ist; denn sie erschwert die mit Recht sehr beliebte Reinigung und Charakterisierung von Stoffen durch Kristallisieren oft ganz ungemein. Viele Flüssigkeiten können sehr bedeutend, 30°, ja 40° unterhalb der Schmelztemperatur scheinbar unbegrenzt lange aufbewahrt werden, ohne daß man sie durch die üblichen Mittel, wie z. B. Kratzen mit dem Glasstabe, zum Kristallisieren bringen kann. Hierzu gehört z. B. die gewöhnliche Schwefelsäure, H_2SO_4 , die zwar bei + 10,5° schmilzt, aber erst von selbst kristallisiert, wenn man sie auf - 35° abkühlt, also um 45° unter den Schmelzpunkt. Durch Impfen mit schon kristallisierter Säure kann man natürlich schon bei mäßigem Abkühlen Kristalle erhalten. Gießt man von diesen nach einiger Zeit das noch flüssig gebliebene ab, so stellen sie eine absolute, 100prozentige Säure dar, die

auf keine andere Weise so bequem und rein erhalten werden kann. Eine Folge starker Unterkühlungserscheinungen ist die, daß ohne Zweifel viele Stoffe, die in der Literatur nur als Flüssigkeiten beschrieben sind, auch kristallisiert bekannt wären, wenn nicht starke Unterkühlungsfähigkeit das Kristallisieren verhindert hätte. Es werden dementsprechend immer wieder Fälle bekannt, wo Stoffe, die Jahre lang nur flüssig vorgelegen hatten, plötzlich doch noch kristallisieren.

In der Natur kommt Unterkühlung von feinsten Wasserebeln in hohen Luftschichten sehr ausgedehnt vor. Werden diesen unterkühlten Nebeln durch Luftströmungen Eiskeime — Schnee — zugeführt, so kristallisieren die unterkühlten Wassertropfen bei der Berührung sofort an die Eiskeime an, diese mit mehr oder weniger konzentrischen Eischalen umgebend, in welchen die Schneeflocke, welche als Eiskeim wirkte, meist noch sehr deutlich durch andere Struktur erkennbar ist. Zuweilen besitzt ein Hagelkorn auch zwei solcher Kerne, was durch Zusammenbacken und dann folgendes Weiterwachsen zweier noch kleiner Körner leicht erklärlich ist. Die durch Ankrystallisieren schwer gewordene Eismasse sinkt immer schneller durch die unterkühlte Nebelmasse nieder, auf ihrem Wege noch unendlich viele Tröpfchen treffend und durch deren Ankrystallisation vergrößert. Passiert das so entstehende Hagelkorn sehr mächtige Schichten unterkühlten Nebels, so kann es gewaltige Dimensionen annehmen. Ist die Unterkühlung in allen Schichten eine sehr starke, so kommt der Hagel als trockenes Eis zu Boden, weil die Kristallisationswärme nicht ausreichte, die ganze Luftschicht auf 0° zu erwärmen. Ja, es wurde beobachtet (POUILLET), daß die Hagelkörner unter Umständen noch die Temperatur von — 4° C. besitzen. Ist aber die Unterkühlung eine weniger starke, so bleibt das Eis mit flüssigem Wasser gemengt, und so entsteht der meist auftretende, mit Regen untermengte Hagel. Die Schnelligkeit, mit welcher die Kristallisation in unterkühltem Wasser fortschreitet, wenn sie erst einmal eingeleitet ist, bedingt die Plötzlichkeit des Auftretens von Hagelschauern und ihre kurze Dauer.

Ein anderes, öfters zu beobachtendes und das Vorkommen von stark unterkühltem Wasser in der Luft beweisendes Phänomen ist das Glatt-eisregnen. Dies besteht darin, daß eisfreier Regen fällt, der Gegenstände, die er trifft — Bäume, Regenschirm, Erdboden — sofort mit einer oft Centimeter dick werdenden Eisrinde überzieht. Da dies Phänomen auch eintritt, wenn die Temperatur an der Erdoberfläche oberhalb Null Grad war, so ist dadurch bewiesen, daß der Regen aus stark unterkühltem Wasser bestand, dessen Unterkühlung beim Aufschlagen durch die Erschütterung und Berührung mit festen Körpern aufgehoben wurde. Trifft aber solch unterkühlter Regen schon in der Luft auf Eiskeime, so muß Hagel entstehen. Die Hagelkörner werden übrigens bis 400 g schwer.

145. Umwandlung polymorpher Stoffe. Die wechselweisen Beziehungen von Stoffen, die zueinander im Verhältnis der Polymorphie stehen, sind sehr mannigfaltige. In manchen Fällen sehen wir, daß solche Stoffe Jahrtausende lang nebeneinander bestehen, ohne daß sie überhaupt Beziehungen zueinander zeigen, und wir sehen in ihnen nur deshalb einen Fall von Polymorphie, weil wir gleiche quantitative Zu-

sammensetzung finden, und weil die chemischen Umwandlungsprodukte Verschiedenheiten nicht aufweisen. Als hierher gehörendes Beispiel können Quarz und Tridymit genannt werden, doch ist es keineswegs sicher, ob es sich hier und in ähnlichen Fällen wirklich um Polymorphie handelt, oder ob nicht vielmehr chemische Isomerie oder chemische Polymerie vorliegt.

In anderen Fällen sieht man, daß polymorphe Stoffe in sehr naher Beziehung zueinander stehen, so daß sie sich z. B. sehr leicht, oft ohne sichtbaren äußeren Anlaß, ineinander umwandeln. Als Beispiel kann hier das Benzophenon²⁰⁹ genannt werden, das je nach Umständen, die sich nicht näher angeben lassen, bald in Kristallen vom F.P. 26°, bald in ganz anders aussehenden Kristallen vom F.P. 48° erhalten wird. Beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß kann man aber beobachten, daß die ersterwähnten Kristalle vom F.P. 26° plötzlich ihr Ansehen ändern, sie werden unter Erwärmung milchig trübe und schmelzen nun ebenfalls bei 48°. Der Vorgang erinnert unwillkürlich an das ebenfalls unter Erwärmung eintretende spontane Kristallisieren unterkühlter Schmelzen — und die Ähnlichkeit ist, wie die nähere Betrachtung zeigen wird, keineswegs nur eine oberflächliche.

Es verwandelt sich also das Benzophenon F.P. 26° direkt in das Benzophenon F.P. 48°, die umgekehrte direkte Umwandlung jedoch ist noch nie beobachtet. Indirekt jedoch läßt sie sich durchführen: schmilzt man das Benzophenon F.P. 48° und kühlt es schnell und stark ab, so kristallisiert oft der Stoff mit dem F.P. 26° aus, oft jedoch erscheinen auch die Kristalle mit dem F.P. 48° wieder, letzteres stets, wenn Keime dieser Kristalle nicht auf das sorgfältigste ausgeschlossen wurden.²¹⁰ Die niedriger schmelzende Form kann aus der höher schmelzenden also nur dadurch erhalten werden, daß letztere erst geschmolzen, also zerstört wird. Die dann unterkühlte Schmelze kann man aber mit Sicherheit in die niedriger schmelzende Form überführen dadurch, daß man mit letzterer unter Ausschluß sonstiger Keime impft. Impft man die Schmelze an verschiedenen Stellen gleichzeitig mit beiden Formen, so bilden sich zunächst von den Impfstellen aus auch beide Formen, beim Zusammentreffen beider zehrt dann aber die höher schmelzende die andere auf. Ebenso beginnt sich die isolierte Form F.P. 26° sofort in die Form F.P. 48° zu verwandeln, wenn sie mit letzterer berührt wird. Also auch in dieser Hinsicht verhalten sich die beiden Formen zueinander wie unterkühlte Schmelze und Kristall.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei einer anderen Gruppe von polymorphen Stoffen, von denen das 1-2-4-Chlordinitrobenzol als Beispiel genannt sein mag. Dieses erhält man je nach dem in Kristallen vom F.P. 43° oder in anders aussehenden Kristallen vom F.P. 50°. Hier halten sich beide Formen beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß beliebig lange unverändert, bringt man sie aber miteinander in Berührung, so verwandelt sich die niedriger schmelzende Form unter Erwärmung in die höher schmelzende. Die umgekehrt laufende Verwandlung läßt sich auch nur durch den Umweg über die Schmelze erreichen.

²⁰⁹ Vgl. TH. ZINCKE, Berichte 4, 576 (1871).

²¹⁰ Vgl. K. SCHAUM, Z. f. phys. Ch. 25, 722 (1898); Ann. Phys. (4) 8, 652 (1902).

Noch anders verhalten sich die polymorphen Formen des Schwefels zueinander. Der natürlich vorkommende oder aus Schwefelkohlenstoff bei niedrigerer Temperatur kristallisierte rhombische Schwefel schmilzt, wie schon BRODIE²¹¹ fand, wenn man ihn in größeren Kristallen schnell erwärmt, bei 114,5°, während sich der aus dem Schmelzfluß erstarrte oder aus 100° heißen Lösungen kristallisierte monokline Schwefel erst bei 120° verflüssigt. Beide Stoffe zeigen also, wie es von verschiedenen Stoffen zu erwarten ist, unter sonstigen verschiedenen Eigenschaften auch verschiedene Schmelzpunkte. Erhitzt man aber den rhombischen Schwefel von 100° an langsam, so schmilzt er auch erst bei 120°. Bei näherem Zusehen erkennt man als Grund hierfür, daß sich der rhombische Schwefel vor dem Schmelzen in den monoklinen verwandelt hat, und deshalb auch dessen Schmelzpunkt zeigt. Das ist an sich nichts Auffallendes, denn das Analoge kann auch z. B. beim Benzophenon eintreten, wenn man den F.P. der bei 26° schmelzenden Form zu bestimmen sucht. Diese kann sich, ehe sie zum Schmelzen kommt, in die andere Form verwandeln, und dann deren F.P. von 48° zeigen. Ja, die Übereinstimmung geht noch weiter, Schwefel wie Benzophenon können einen zweifachen Schmelzpunkt zeigen; denn nachdem die niedriger schmelzenden Formen soeben geschmolzen sind, können die Schmelzen zu den höher schmelzenden Formen erstarren, die dann bei steigender Temperatur nochmals schmelzen.

Doch besteht ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen den Beziehungen der Formen beim Schwefel und beim Benzophenon. Beim Benzophenon nämlich kann die niedriger schmelzende Form bei jeder Temperatur unterhalb ihres F.P. in die höher schmelzende übergehen, und der umgekehrte Übergang ist nur auf dem Umwege über die Schmelze möglich. Beim Schwefel jedoch wird die Überführung der niedriger schmelzenden Form in die höher schmelzende erst oberhalb einer bestimmten Temperatur, 95,6°, möglich, unterhalb dieser Temperatur aber findet die umgekehrte Umwandlung statt.²¹² Diese Temperatur, welche für die Richtung des Reaktionsverlaufes oder für die Umwandlung ausschlaggebend ist, nennt man die Umwandlungstemperatur oder den Umwandlungspunkt. Beim Umwandlungspunkt selbst sind beide Stoffe miteinander im Gleichgewicht, er hat also für beide dieselbe Bedeutung wie der Schmelzpunkt für Schmelze und Kristall.

Findet die direkte Umwandlung zwischen zwei im Verhältnis der Polymorphie stehenden Stoffen nur in einem Sinne statt, wie beim Benzophenon, so ist kein Umwandlungspunkt vorhanden, die Stoffe sind monotrop. Ist aber ein Umwandlungspunkt vorhanden, so ist direkte Umwandlung nach jeder Seite möglich, die Stoffe sind enantiotrop, wie der Schwefel.

Diese Beziehungen und ihre Gesetzmäßigkeiten lassen sich sehr gut an der Hand graphischer Darstellungen übersehen, denen die Temperaturen als Abszissen, die Dampfdrucke der in Frage stehenden Stoffe als Ordinaten zugrunde gelegt sind.

Stoffe, die zueinander in der Beziehung der Polymorphie stehen, bilden, wie schon früher erörtert (Seite 75), identische Schmelzen, des-

²¹¹ Phil. Mag. (4) 7, 439 (1854).

²¹² Vgl. besonders L. TH. REICHER. Z. f. Kristallogr. 8, 593 (1884).

halb geben sie auch dieselben Dämpfe aus wie letztere. Bei Schmelztemperatur hat jeder Kristall denselben Dampfdruck wie seine Schmelze, jede Form hat bei gegebener Temperatur einen kleineren Dampfdruck als die andere Form, aus der sie bei direkter Berührung entsteht. Der Beweis hierfür ist auf Seite 193 durchgeführt.

146. Dampfdruckkurven polymorpher Stoffe. Die Dampfdruckkurven kristallisierter Stoffe, die zueinander im Verhältnis der Polymorphie stehen, werden im allgemeinen nicht parallel laufen, so daß sie bei genügender Verlängerung zum Durchschnitt gelangen können. In diesem Schnittpunkte würden beide Formen gleichen Dampfdruck haben, also miteinander im Gleichgewicht sein, dieser Schnittpunkt gäbe also die Umwandlungstemperatur. Von der Lage dieses Schnittpunktes in bezug auf die Dampfdruckkurve der Schmelze hängen nun die Beziehungen der verschiedenen Stoffe zueinander ab, wie folgende Betrachtung zeigt.

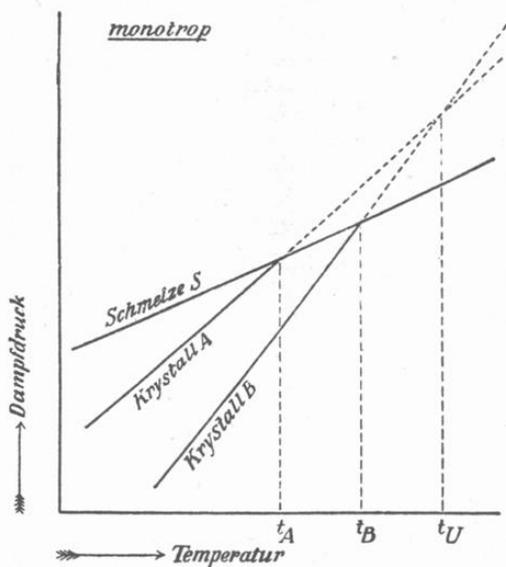


Fig. 41.

Lage der Dampfdruckkurven bei monotropen Stoffen.

das Zeichen \rightleftharpoons bedeutet Gleichgewicht. Hier ist ebenfalls noch B am beständigsten. Von t_A bis t_B erfolgen die Umwandlungen $A \rightarrow S$; $A \rightarrow B$; $S \rightarrow B$; die Umwandlung von S und A haben sich umgekehrt, B ist noch die beständige Form. Bei t_B ist $A \rightarrow S$; $A \rightarrow B$; $S \rightleftharpoons B$; B und S sind gleich beständig. Oberhalb t_B schmelzen A und B, S ist die einzig beständige Form geworden. Hier liegt demnach der Fall monotroper Umwandlung vor.

In Figur 42 liegt der Schnittpunkt t_U unterhalb der Dampfdruckkurve der Schmelze S. Aus der Figur ist, wie oben, sofort abzulesen, welche Umwandlungen bei den verschiedenen Temperaturen möglich sind. Es ist nur immer festzuhalten, daß Stoffe niederen Dampfdruckes stets nur aus solchen höheren Dampfdruckes entstehen können. Die Umwandlungen sind deshalb:

In Figur 41 ist zunächst der Fall dargestellt, daß die beiden Dampfdruckkurven der kristallisierten Stoffe A und B sich erst oberhalb der Dampfdruckkurve der Schmelze schneiden. Der Punkt ist deshalb nicht beobachtbar, weil A schon bei der Temperatur t_A , B bei der Temperatur t_B schmilzt, ehe der Umwandlungspunkt erreicht wird. Die Umwandlung $B \rightarrow A$ kann also nirgends direkt stattfinden, denn unterhalb t_A finden die folgenden Übergänge statt: $S \rightarrow A$; $S \rightarrow B$; $A \rightarrow B$, wobei der Pfeil die Richtung der Umwandlung angibt. Hier ist also B die beständige Form. Bei t_A sind die Umwandlungen $S \rightleftharpoons A$; $S \rightarrow B$; $A \rightarrow B$;

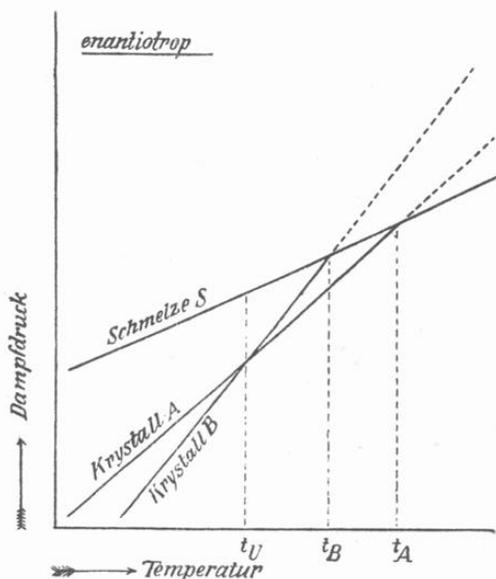


Fig. 42.
Lage der Dampfdruckkurven bei enantiotropen Stoffen.

niedriger Temperatur (im extremsten Falle im absoluten Nullpunkt) treffen. Unterhalb dieser Temperatur wäre dann B beständiger als A, es kann dort aber die Umwandlung $A \rightarrow B$ sehr wohl ausbleiben, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit bei der relativ tiefen Temperatur Null geworden ist. Obwohl also tatsächlich ein Fall von Enantiotropie vorläge, würde er doch als ein Fall von Monotropie erscheinen. Formen, die in diesem Verhältnis zueinander stehen, kann man als pseudomonotrop bezeichnen. Pseudomonotropie kommt vermutlich sehr häufig vor, ohne jedoch als solche erkannt zu werden.

Enantiotropie vorläge, würde er doch als ein Fall von Monotropie erscheinen. Formen, die in diesem Verhältnis zueinander stehen, kann man als pseudomonotrop bezeichnen.

Pseudomonotropie kommt vermutlich sehr häufig vor, ohne jedoch als solche erkannt zu werden.

Die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Stoffe von der Temperatur ist sehr groß, wie sich sehr gut am Schwefel erkennen läßt. Impft man die langen, bräunlichen, durchsichtigen Nadeln des monoklinen Schwefels, wie sie so leicht aus der Schmelze erhalten werden, mit rhombischem Schwefel, so sieht man, daß die geimpfte Stelle sofort

unterhalb t_U : $S \rightarrow A$; $S \rightarrow B$; $A \rightarrow B$; B am beständigsten; bei t_U : $S \rightarrow A$; $S \rightarrow B$; $A \rightleftharpoons B$. A und B gleich beständig; von t_U bis t_B : $S \rightarrow B$; $S \rightarrow A$; B \rightarrow A; A am beständigsten; bei t_B : $S \rightleftharpoons B$; $S \rightarrow A$; B \rightarrow A; A am beständigsten; von t_B bis t_A : B \rightarrow S; B \rightarrow A; S \rightarrow A; A am beständigsten; bei t_A : B \rightarrow S; B \rightarrow A; $S \rightleftharpoons A$; A und S gleich beständig; oberhalb t_A : B \rightarrow S; A \rightarrow S; nur S existiert, ist beständig. Hier liegt der Fall enantiotroper Umwandlung vor.

In Figur 43 ist ebenfalls der Fall enantiotroper Umwandlung dargestellt, doch ist angenommen, daß die Dampfdruckkurven von B und A nur sehr wenig konvergieren, so daß sie sich erst bei sehr

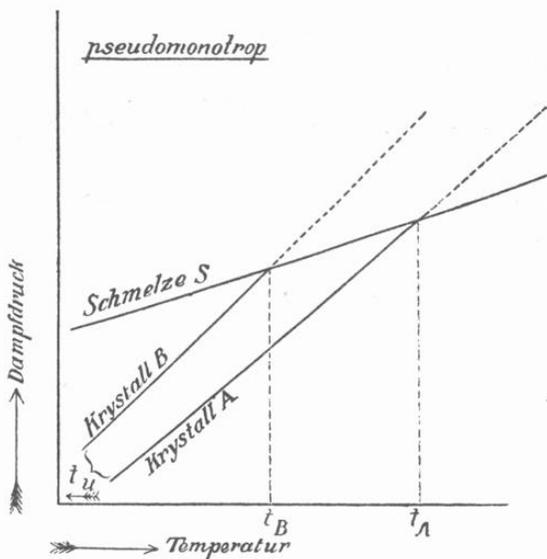


Fig. 43.
Lage der Dampfdruckkurven bei pseudomonotropen Stoffen.

die geimpfte Stelle sofort

gelb und undurchsichtig wird, ein Zeichen der Umwandlung in die rhombische Form. Die Umwandlung schreitet in dem monoklinen Schwefel weiter fort, und zwar zunächst um so schneller, je mehr die Temperatur unter $95,6^{\circ}$ sinkt. Bei etwa 50° erreicht sie ein Maximum. Sinkt die Temperatur dann noch weiter, so nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit wieder ab, so daß sie bei Zimmertemperatur schon recht klein ist. Bei -23° ist sie praktisch gleich Null, so daß hier beide Formen auch bei Berührung scheinbar beständig sind.

147. Vorkommen von Überschreitungserscheinungen bei polymorphen Stoffen. Schon bei den zu amorphen Gläsern erstarrten unterkühlten Schmelzen lernten wir die Fähigkeit kennen, sehr lange, oft wohl unbegrenzt lange in einem an sich nicht beständigen Zustande zu verharren. Bei den polymorphen kristallisierten Stoffen aber werden Überschreitungserscheinungen bei steigender und fallender Temperatur zur Regel, wie schon aus Vorstehendem zu entnehmen ist. Ohne diese Erscheinungen würde Polymorphie an Stoffen nur bei ihrer Umwandlungstemperatur beobachtbar sein, im Mineralreich aber finden wir Demant und Graphit, Quarz und Tridymit, Rutil, Anatas und Brookit, Pyrit und Markasit, Calcit und Aragonit und ungezählte andere Paare bei ständig wechselnder Temperatur in ungemessener Zeitenfolge nebeneinander bestehen. Diese Trägheit der Umwandlung ist aber nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sie hat zuweilen auch für den Menschen eine große, praktische Bedeutung. So befinden sich z. B. all unsere Zinngeräte, die in unserem Haushalte allerdings nicht mehr die Bedeutung haben wie in dem unserer Vorfahren, fast ununterbrochen in einem unbeständigen Zustande, der nur an heißen Sommertagen, wenn die Temperatur über 20° steigt, dem beständigen Platz macht. Zinn hat nämlich bei 20° einen Umwandlungspunkt. Ebenso wie der elastische monokline Schwefel sich unter $95,6^{\circ}$ in eine spröde, zerreibliche Masse verwandelt, die aus lauter kleinen Kriställchen rhombischen Schwefels besteht, gerade so sollte das geschmeidige weiße Zinn unterhalb 20° in eine graue, bröcklige, kristallinische Masse übergehen. Aber infolge starker Unterkühlungsfähigkeit des weißen Zinnes tritt diese Erscheinung doch nur selten ein, eine Folge sehr kalter, lang anhaltender Winter. Ist aber erst einmal an einer Stelle spontan etwas graues Zinn entstanden, so greift die Umwandlung infolge von Übertragung, Ansteckung oder Infektion leicht um sich²¹³, und so ist es gekommen, daß diese nicht unpassend als „Zinnpest“ bezeichnete Zinnkrankheit nicht nur zahlreiche Zinndächer in Deutschland (Nürnberg), Finnland und Rußland zerstört hat, sondern daß ihr in dem Petersburger Museum, wo sie sich zunächst unbemerkt eingenistet hatte, auch wertvolle alte Zinngeräte zum Opfer gefallen sind; denn wenn ein zinnerner Gegenstand erst einmal infiziert ist, so schreitet die Umwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur unaufhaltsam vorwärts. Doch kann z. B. ein bereits infiziertes Zinndach noch dadurch gerettet werden, daß einmal die Sonne recht tüchtig darauf brennt. Auf der Lichtdrucktafel am Ende des Buches ist ein von einer Orgelpfeife der Zeitzer Schloßkirche stammendes Stück Zinn dargestellt, das durch die „Zinnpest“ durchlöchert wurde.

²¹³ Siehe besonders E. COHEN, Z. f. ph. Ch. 30, 601 (1899); 33, 57; 35, 588 (1900).

148. Einfluß des Druckes auf den Umwandlungspunkt. Weiter oben (Seite 190) hatte sich ergeben, daß der Umwandlungspunkt Wasser \rightleftharpoons Eis, die Schmelztemperatur des Eises, durch den Druck beeinflussbar ist. Dasselbe gilt auch für den Umwandlungspunkt Wasser \rightleftharpoons Dampf. Diese und zahllose andere Erfahrungen lehren, daß jede Umwandlung, die mit einer Volumänderung verbunden ist, durch Beeinflussung des Volums, z. B. vermittels des Druckes, ebenfalls in bestimmtem Sinne beeinflussbar ist. Dieser Satz erweist sich bei näherer Betrachtung als ein besonderer Fall eines allgemeinen Naturgesetzes, das man wie folgt aussprechen kann: „Wird auf ein im Gleichgewicht befindliches System ein äußerer Zwang ausgeübt, so treten von den möglichen Vorgängen diejenigen ein, welche den Zwang verkleinern“. Für dieses sehr wichtige Gesetz mögen aus dem schon Vorgetragenen einige Beispiele angeführt werden.

Wird den Systemen Eis \rightleftharpoons Wasser, Eis \rightleftharpoons Dampf oder Wasser \rightleftharpoons Dampf Wärme zugeführt, so tritt Wärme verbrauchende Schmelzung oder Verdampfung ein. Allgemein sind alle Vorgänge mit Wärmeverbrauch verbunden, die durch Wärmezufuhr oder Temperatursteigerung in im Gleichgewicht befindlichen Systemen hervorgerufen werden.

Durch Drucksteigerung, also Volumverminderung, tritt bei dem System Eis \rightleftharpoons Wasser Schmelzung, bei dem System Benzol_{fest} \rightleftharpoons Benzol_{flüssig} aber Kristallisation ein, denn diese beiden Vorgänge vermindern das Volum der fraglichen Systeme, verringern also den Druck. Allgemein sind alle Vorgänge mit Volumverminderung verbunden, welche infolge von Drucksteigerung eintreten.

Nun hat rhombischer Schwefel (S_r) das Volumgewicht 2,07, während das des monoklinen (S_m) 1,96 ist. Sind beide bei $95,6^\circ$ (unter Atmosphärendruck) im Gleichgewicht, so muß bei Drucksteigerung die Reaktion $S_m \rightarrow S_r$ eintreten, weil diese mit Volumverminderung verbunden ist. Diese Reaktion erfolgt aber auch unter konstantem Druck bei Wärmeentziehung, folglich ist sie mit Wärmebildung verbunden. Da diese Wärmebildung auch eintritt, wenn die Reaktion unter dem Zwange vermehrten Druckes eintritt, so erhöht die gebildete Wärme die Temperatur des Systems, also wird durch Drucksteigerung der Umwandlungspunkt des Schwefels erhöht. Der Betrag der Erhöhung der Umwandlungstemperatur durch Erhöhung des Druckes um eine Atmosphäre ist aus der Umwandlungswärme und den Molvolumen beider Schwefelformen zu $0,045^\circ$ berechnet worden, während die direkte Messung $0,05^\circ$ ergab, also eine vorzügliche Übereinstimmung.²¹⁴

Wenn hiernach auch eine Änderung des Druckes um wenige Atmosphären den Umwandlungspunkt polymorpher Stoffe ebensowenig nennenswert beeinflusst, wie es bei dem Schmelzpunkt, dem Umwandlungspunkt fest \rightleftharpoons flüssig, der Fall war, so kann dieser Einfluß doch ein ausschlaggebender werden bei den ungeheuren Drucken, wie sie tief im Innern kilometerhoher Magmasäulen oder auch im Innern sich durch Abkühlung zusammenziehender Gesteinsmassen herrschen können. Hier können Mineralien entstehen, die unter kleinem Druck bei der herrschenden Bildungstemperatur niemals auftreten könnten, die aber bei späterer Beförderung ans Tageslicht doch beständig erscheinen, weil sie sich unter dem die Umwandlung verhindernden Druck inzwischen auf Temperaturen

²¹⁴ Vgl. W. NERNST, Theor. Chemie (4), 620.

abkühlten, bei welchen die Umwandelungsgeschwindigkeit Null geworden ist.

Diese an äußersten Druck gebundene Bildungsweisen von Mineralien im Laboratorium nachzuahmen, ist verständlicherweise äußerst schwierig²¹⁵, doch sind auch schon bemerkenswerte Resultate erzielt worden. Besonders interessant ist die künstliche Darstellung des Demantes unter Zuhilfenahme hoher Drucke. Von den beiden Stoffen Demant und Graphit ist letzterer bei hoher Temperatur und mäßigem Druck der beständige, wie daraus folgt, daß sich ersterer durch starkes Erhitzen in letzteren verwandelt. Deshalb kristallisiert auch Kohlenstoff aus geschmolzenem Eisen beim Abkühlen unter gewöhnlichem Druck stets als Graphit. Gibt es nun einen Umwandlungspunkt zwischen Demant und Graphit, so läßt sich erwarten, daß dieser in ganz ungewöhnlichem Grade vom Druck beeinflusbar sein wird. Denn Demant hat das Volumgewicht 3,5, Graphit aber nur 2,25. Das ist das Verhältnis von 1,6:1, wie es in gleichem Betrage wohl nicht wieder bei gleich zusammengesetzten Stoffen anzutreffen ist. Die starke Änderung des Volums durch die Reaktion Graphit \rightarrow Demant läßt deshalb auch eine starke Änderung der Reaktion durch das Volum resp. den Druck erwarten. Übereinstimmend hiermit wird denn auch der Kohlenstoff durch starken Druck bei der Abscheidung gezwungen, die Erscheinungsform des Demants anzunehmen. Der starke Druck wird dadurch erzielt, daß die schon fest gewordene Rinde erstarrenden, Kohlenstoff abscheidenden Eisens durch starke Kühlung zur plötzlichen Zusammenziehung gebracht wird, so daß das Innere eine heftige Pressung erleidet. Denn die Zusammenziehung der gekühlten Rinde erfolgt schneller als die Fortleitung der Kühlung ins Innere. Daß dies wirklich der Fall sein kann, läßt sich an jedem empfindlichen Thermometer demonstrieren. Taucht man ein solches plötzlich in kaltes Wasser, so steigt es im ersten Moment rapide an, weil sich das Glasgefäß schneller zusammenzieht, als das Quecksilber abgekühlt wird. Analog fällt ein Beckmannthermometer, wenn man seine Kugel plötzlich mit der warmen Hand umschließt.

149. Verdampfen von Flüssigkeiten in komprimierten Gasen.

Die Messung der durch Pressung eintretenden Dampfdruckvermehrung unter Anwendung halbdurchlässiger Wände (siehe Seite 183) ist noch nicht möglich gewesen, wohl aber sind mehrfach Dampfdruckvermehrungen gemessen worden, die durch Pressung der Flüssigkeit von oben her mit komprimierten Gasen hervorgerufen wurden. Hier sind von vornherein Komplikationen zu erwarten, weil einerseits stark verdichtete Gase der Flüssigkeit gegenüber wie eine Art Lösungsmittel wirken können und wirken, und weil andererseits auch der Dampf in dem verdichteten Gase anderen Gesetzen gehorcht als im leeren Raume. Es zeigt sich das an den Abweichungen, die sich bei stark gedrückten Gasen vom Partialdruckgesetz ergeben. Immerhin sind die Theorie bestätigende Resultate erhalten worden, jedoch nur, wenn die drückenden Gase in den Flüssigkeiten so gut wie unlöslich waren.

Sehr lehrreich und das Obige bestätigend sind mit Brom ausgeführte Versuche.²¹⁶ Bringt man Brom in Röhren unter Sauerstoff von 1 resp.

²¹⁵ Vgl. hierzu G. TAMMANN, Schmelzen und Kristallisieren (Leipzig 1903).

²¹⁶ P. VILLARD, Journ. de Phys. (3) 5, 453 (1896).

5 und 300 Atmosphären Druck, so ist in der zweiten Röhre die Intensität der Färbung des Dampfraumes eben merklich vermehrt, in der dritten Röhre aber ist die Färbung so dunkel wie in einer sechsmal so dicken Schicht von Atmosphärendruck. Hier ist die Wirkung der Pressung also außerordentlich groß, nach einer wie S. 182 durchgeführten Rechnung sollte sie nur etwa 50% betragen. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß sich die oben angedeuteten Nebenwirkungen sehr stark bemerkbar machen, namentlich die Wirkung des stark gepreßten Gases als Lösungsmittel. Diese Vermutung findet denn auch alsbald ihre Bestätigung in dem Umstande, daß gleich starke Pressung durch Luft eine beträchtlich geringere Wirkung ausübt, noch sehr viel weniger aber wirkt Pressung mit Wasserstoff. Auch von anderer Seite ausgeführte Versuche²¹⁷, Pressung von Äther und Chloroform mit Luft, ergaben weit stärkere Einflüsse, als zu erwarten.

150. Wärmeaufnahme und Volumänderungen bei polymorpher Umwandlung. Wie schon oben erwähnt, verlaufen durch Wärmezuführung erzwungene polymorphe Umwandlungen unter Wärmeverbrauch, gerade so wie die durch Wärmezufuhr herbeigeführte Schmelzung des Eises Wärme verbraucht. Diese Verhältnisse sind, ebenso wie Volumänderungen, Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten, eingehend beim Ammoniumnitrat bestimmt worden²¹⁸, das ein ganz besonders dankbares und interessantes Versuchsobjekt darstellt, indem es zwischen 30° und 130° nicht weniger als 3 Umwandlungstemperaturen besitzt, also in diesem Temperaturintervall in 4 verschiedenen Formen besteht.

Die bei Zimmertemperatur beständige α -Form des Ammoniumnitrats ist rhombisch und geht bei 35° in die β -Form über, die ebenfalls rhombisch, aber von der α -Form kristallographisch verschieden ist, wie man ohne weiteres unter dem Polarisationsmikroskop sieht. Bei 85,2° liefert die β -Form eine rhomboedrische γ -Form, die sich ihrerseits bei 124,7° in die reguläre δ -Form verwandelt.

Die molekularen Umwandlungswärmen sind

bei 35°:	402 cal.
bei 85,2°:	427 cal.
bei 124,7°:	950 cal.

Der Wärmeverbrauch bei den einzelnen Umwandlungen ist demnach gar nicht gering, die gesamte Umwandlungswärme von der α - bis zur δ -Form beträgt 1779 cal., das heißt, sie ist größer als die Schmelzwärmen vieler Stoffe. Auch sonst erweisen sich Umwandlungswärmen polymorpher Stoffe vielfach größer als Schmelzwärmen, was für die vergleichende Beurteilung beider Vorgänge von Wichtigkeit ist. Diese Tatsache ist jedenfalls der früher weit verbreiteten Ansicht nicht günstig, die hohen Schmelzwärmen erklärten sich aus dem Umstande, daß sich bei der Kristallisation viele Flüssigkeitsmolekeln zu komplizierten Kristallmolekeln verbänden.

Eine Folge des Wärmeverbrauches durch die polymorphen Umwandlungsvorgänge ist es nun, daß bei fortgesetzter Wärmezufuhr die Temperatur des Ammoniumnitrates konstant bleibt, solange sich

²¹⁷ Vgl. N. SCHILLER, Wied. Ann. 53, 396 (1894) und 60, 755 (1897).

²¹⁸ BELLATI und ROMANESE, Atti Ist. Veneto (6) 4, 1395 (1886).

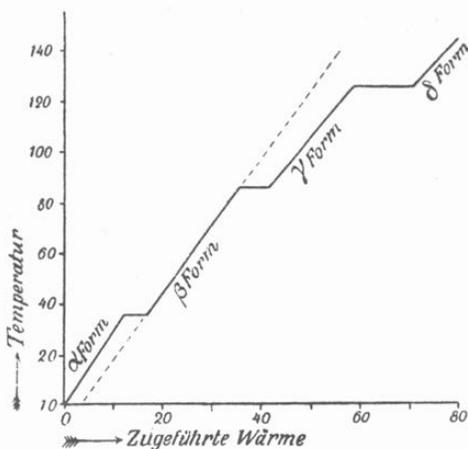


Fig. 44.
Temperatursteigerung des Ammoniumnitrates bei
Zuführung von Wärme.

Die Fig. 45 stellt die Volumänderungen dar, welche beim Erwärmen des Ammoniumnitrates zur Beobachtung gelangen. Die Temperaturen sind als Abszissen eingetragen, die Volume als Ordinaten, wobei das Volum des Salzes bei 0° als Maßstab gedient hat. Wie ersichtlich, tritt beim Übergang der α -Form in die β -Form eine sehr starke Volumvermehrung, von 1,0125 auf 1,0450, also um $3\frac{1}{4}\%$, ein, bei dem Übergang von der β - zur γ -Form aber geht das Volum umgekehrt von 1,0550 auf 1,0410 oder um $1,4\%$ zurück. Der Übergang der γ - zur δ -Form bringt wieder eine sehr starke Volumvermehrung mit sich, doch ist genaue quantitative Messung hier nicht ausgeführt worden.

Es findet sich also auch hier bei dem Übergang polymorpher kristallisierter Formen der Fall, daß eine mit Wärmeaufnahme verbundene Umwandlung mit Volumverminderung verbunden ist, analog wie es beim Schmelzen des Eises vorkommt. Solche Fälle scheinen hier nicht so selten zu sein wie beim Schmelzungs Vorgang, denn trotz der verhältnismäßig geringen Zahl untersuchter Fälle ist noch bekannt, daß das hexagonale Jodsilber bei 146° unter Volumverminderung in reguläres Jodsilber übergeht. — Es widerstreitet einigermaßen dem Gefühl, anzunehmen, daß Molekeln infolge von Wärmezufuhr näher aneinanderrücken.

Die Umwandlungstemperaturen des Ammoniumnitrates müssen natürlich, entsprechend den Volumänderungen, durch Drucksteigerung verschieden beeinflußt werden: die α - β - und die γ - δ -U.-T. steigen, die β - γ -U.-T. aber fällt. Bei genügend hohem Druck würde sich die α -Form unter Übergehung der β -Form direkt in die γ -Form verwandeln. Die U.-T. des Jodsilbers fällt durch einen Druck von 2500 Atmosphären von 146° auf 20° .

eine Form in die andere verwandelt. Man erhält deshalb die in Fig. 44 dargestellte Kurve, wenn man die zugeführten Wärmemengen als Abszissen, die erreichten Temperaturen als Ordinaten aufträgt. Die den ansteigenden Temperaturen entsprechenden Teile der Kurve sind einander nicht parallel, wie die punktierten Verlängerungen der einen Linie deutlich zeigen. Es kommt das daher, daß die spezifischen Wärmen der verschiedenen Formen des Salzes verschieden groß sind, wie ja auch nicht anders zu erwarten ist.

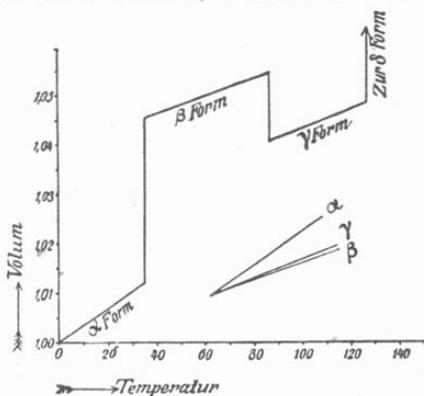


Fig. 45.
Volumänderungen des Ammoniumnitrates bei
Änderung der Temperatur.

Die schräg aufsteigenden Teile der Kurve stellen die mittleren Ausdehnungskoeffizienten der α -, β - und γ -Form dar. Wie die Nebenfigur zeigt, sind dieselben mehr oder weniger verschieden. Während dieser Koeffizient für die β - und γ -Form fast gleich ist, ist er für die α -Form gerade doppelt so groß.

151. Nachweis und Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. Nur in Ausnahmefällen, meist nur bei gefärbten Stoffen, geben sich polymorphe Umwandlungen ohne weiteres durch den bloßen Augenschein zu erkennen. So verwandelt sich der elastische, bräunlich durchscheinende, monokline Schwefel beim Abkühlen unter $95,6^\circ$ deutlich mit dem Auge verfolgbar in die spröde zerreiblichen, gelben und undurchsichtigen Aggregate des rhombischen Schwefels. Die durch Sublimation erhaltenen, gelben langen Nadeln von Quecksilberjodid gehen unter 126° förmlich ruckweise in die tief rote Form über, und zwar ist die Umwandlung so heftig, daß oft einzelne Teile der Nadeln weit fortgeschleudert werden. Schmelzt man etwas Kaliumbichromat auf einem umgekehrten Porzellantiegeldeckel ein, so erstarrt die Schmelze beim Abkühlen zu tief bläulichroten, tafelförmigen Kristallen, die aber bei tieferer Temperatur unter Aufschwellen in hellrote Kriställchen zerfallen. Auch hier ist die Umwandlung so heftig, daß oft die größere Menge des Salzes vom Tiegeldeckel herunterspringt.

Erwärmt man jedoch das ungefärbte Ammoniumnitrat, so kann man keine augenfälligen Eigenschaftsänderungen an demselben wahrnehmen, obwohl es, wie wir gesehen haben, dreimalige Umwandlung erleidet. Und ebensowenig verraten sich die große Mehrzahl der anderen polymorphen Umwandlungen durch augenfällige Merkmale. Als bequemstes Hilfsmittel, solche Veränderungen dennoch wahrzunehmen, kann man die Wärmebildung, resp. den Wärmeverbrauch benutzen, welche bei den Umwandlungen auftreten. Das Thermometer zeigt Bildung und Verbrauch von Wärme in sehr bequemer Weise dadurch an, daß sich die Temperatur der Stoffe bei stetiger Wärmeentziehung, resp. bei stetiger Wärmezufuhr bei den Umwandlungstemperaturen unregelmäßig ändert. In bestehenden Figuren 46 bis 48 ist das diesbezügliche Verhalten des Ammoniumnitrates graphisch dargestellt. Man bringt etwa 20 g Ammoniumnitrat in ein weites Reagenrohr, das man mehrfach in Asbestpapier wickelt, um gleichmäßigen Temperatúraustausch zu erzielen. In die Mitte der Salzmasse steckt man die Kugel eines empfindlichen Thermometers. Erwärmt man nun langsam aber gleichmäßig durch eine kleine, konstante Flamme, so erhält man die in den Figuren dargestellte, ansteigende Temperaturkurve, wenn man die Zeiten vom Beginn der Beobachtung als Abszissen (Sekunden), die Temperaturen als Ordinaten (Grade Celsius) aufträgt. Von den Kurven sind aus Rücksicht auf den Platz nur die Teile wiedergegeben, welche in der Nähe der Umwandlungspunkte liegen.

Man beobachtet nun, in Übereinstimmung mit den Figuren, folgendes: die Temperatur steigt zunächst regelmäßig bis etwa $35\frac{1}{2}^\circ$, dann tritt Verzögerung ein (vgl. Figur 46), so daß bei $35,65$ bis $35,7^\circ$ ein Maximum erreicht wird, und nun fällt das Thermometer erst schnell, dann langsam auf $34,95^\circ$, um nach Durchwanderung dieses Minimums erst langsam, dann schnell und regelmäßig wieder zu steigen.

Die Erklärung dieses Thermometerganges liegt auf der Hand. Der Umwandlungspunkt der α - in die β -Form liegt etwas unter 35° , doch ließ sich die α -Form auf etwa $35\frac{1}{2}^\circ$ überhitzen, ehe die Umwandlung einsetzte. Nachdem sie nun aber einmal in Gang gekommen war, schritt sie so schnell vorwärts, daß die dauernd und gleichmäßig zugeführte Wärme nicht genügte, den Wärmeverbrauch der Verwandlung zu decken, deshalb fiel die Temperatur bis nahe zum Umwandlungspunkt. Letzterer kann jedoch nie erreicht werden, da sonst die Umwandlungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Wärmezufuhr unendlich groß werden müßte.²¹⁹ Bei der Umwandlungstemperatur selbst ist aber die Umwandlungsgeschwindigkeit, wie wir gesehen haben, geradezu Null. Ist die Umwandlung fast vollendet, so beginnt die Temperatur erst langsam, dann immer schneller zu steigen, und die Kurve ist weiterhin lediglich die Erwärmungskurve der nun vorliegenden β -Form.

Eine ähnliche Unregelmäßigkeit des Ganges zeigt dann das Thermometer wieder bei $85,2^\circ$, wo sich die β - in die γ -Form verwandelt. Hier kommt es jedoch, wie die Figur 47 deutlich zeigt, zu keinem Fallen des Thermometers, nur zu einem kurzen Stillstande. Der Umwandlung geht eben keine merkliche Überschreitung vorher, und der geringe Wärmeverbrauch ist bald durch die zugeführte Wärme kompensiert, so daß sich sehr schnell der regelmäßige Temperaturanstieg der γ -Form bemerkbar macht. Immerhin kann der plötzliche, wenn auch kurze Halt des Quecksilbers bei $85,2^\circ$ dem aufmerksamen Beobachter nicht entgehen.

Auch bei $124,7^\circ$, dem Übergangspunkt der γ - in die δ -Form, zeigt die Kurve der Figur 48 ein horizontales Stück, das hier jedoch wegen der doppelt so großen Umwandlungswärme (siehe oben) viel ausgedehnter erscheint. Auch hier ist eine der Umwandlung vorhergehende Überschreitung nicht erkennbar.

Entfernt man nun die Flamme, nachdem die δ -Form noch einige Grade über die letzte Umwandlungstemperatur erhitzt ist, so tritt durch Wärmeverlust an die Umgebung Abkühlung ein, deren Geschwindigkeit ganz analog in den Figuren durch die fallenden Kurven dargestellt ist.

Die Rückverwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ setzt infolge von Überschreitung erst bei 124° ein, die Kurve fällt noch bis $123,85^\circ$, steigt wieder bis $124,15^\circ$ und fällt dann regelmäßig weiter als Abkühlungslinie der γ -Form. Die bei

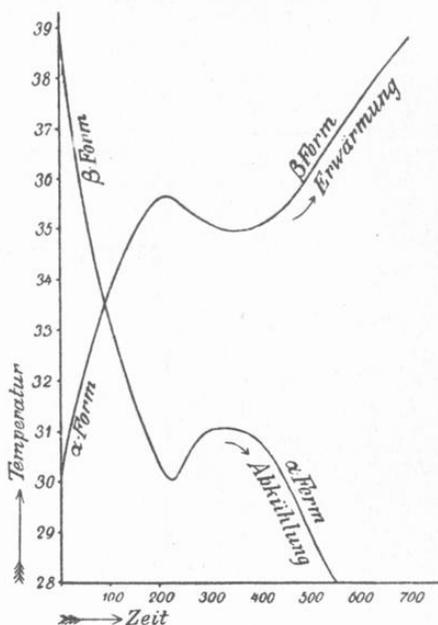


Fig. 46.
Temperaturänderungen des Ammoniumnitrates
bei regelmäßiger Zuführung oder Entziehung
von Wärme.

²¹⁹ Siehe „Konvergenztemperatur“, NERNST und ABEIG, Z. f. physik. Ch. 15, 681 (1894).

der Umwandlung frei werdende Wärme hat also nicht ausgereicht, das unterkühlte Salz bis zur Umwandlungstemperatur zu erwärmen.

Noch weit beträchtlicher ist die Überschreitung bei dem Übergange $\gamma \rightarrow \beta$, wo das Thermometer überhaupt nicht zum Stillstande kommt (Figur 47), sondern nur eine Verzögerung des fallenden Ganges zeigt, die in der Kurve als eine Ausbiegung von $83\frac{1}{2}^\circ$ bis $82\frac{1}{2}^\circ$ zum Vorschein kommt.

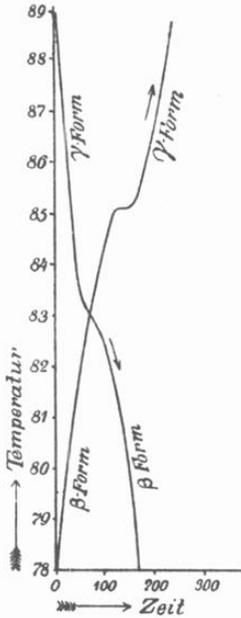


Fig. 47.

Temperaturänderungen des Ammoniumnitrates bei regelmäßiger Zuführung oder Entziehung von Wärme.

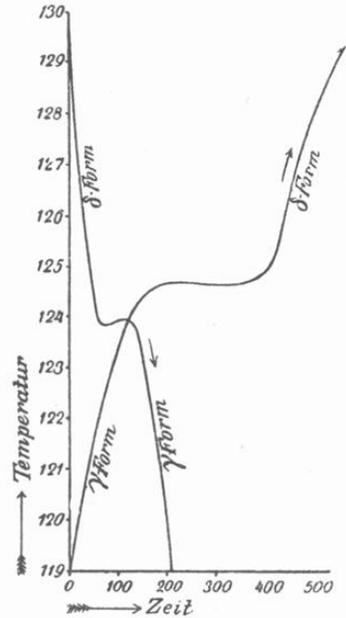


Fig. 48.

Sehr deutlich macht sich wieder der Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ in Figur 46 bemerkbar. Doch wird auch hier die wahre Umwandlungstemperatur infolge sehr starker Überschreitung nicht erreicht, obwohl das Thermometer nach dem Einsetzen der Umwandlung sehr energisch seinen Gang umkehrt. Die nur kleine Umwandlungswärme reicht aber nicht aus, Unterkühlung und Wärmeverlust nach außen zu decken.

Diese Beobachtungen, die ähnlich bei anderen Stoffen immer wiederkehren, zeigen deutlich, daß das Thermometer die Umwandlungstemperaturen bei steigender Temperatur im allgemeinen richtiger angibt als bei fallender Temperatur. Es scheint, daß Überschreitungen bei steigender Temperatur seltener eintreten als bei fallender, gerade wie es bei der Umwandlung fest \rightleftharpoons flüssig der Fall ist. Auch zeigt der Fall des Ammoniumnitrates deutlich, daß die bei steigender und fallender Temperatur vom Thermometer angezeigten Umwandlungspunkte um so näher zusammenrücken, je höher die Temperatur steigt — ein Verhalten, das vom kinetischen Standpunkte aus zu erwarten war.

152. Thermoanalyse. Bei umsichtiger Ausführung kann die auf Wärmebildung oder -verbrauch gegründete Analyse, die Thermoanalyse, sehr vorteilhaft verwendet werden, Umwandlungen aller Art aufzufinden und auch quantitativ messend zu verfolgen.²²⁰ Noch geeigneter zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen ist aber die Verfolgung der Volumänderungen.²²¹ Es sei dies an folgendem Beispiel gezeigt, das der schon oben erwähnten Arbeit REICHERS über die Umwandlung des Schwefels entnommen ist.

Ein Dilatometer wurde unter Vermeidung von Luftblasen größtenteils mit Schwefel, der Rest mit Terpentinöl (5 Vol.) und Schwefelkohlenstoff (1 Vol.) gefüllt. Der Schwefel wurde dann durch Erwärmen etwa zur Hälfte in die monokline Form verwandelt, worauf das Instrument in ein konstantes Bad von 95,1° C. kam. Dann wurde von Zeit zu Zeit abgelesen, auf welchen Teilstrich das Öl in der Kapillare einstand. Es wurde beobachtet:

5 Minuten nach dem Einsetzen	343,5	Teilstriche
30 " " " "	340,5	"
55 " " " "	335,75	"
65 " " " "	333,0	"

Das Volum nahm also ständig ab, ein Beweis, daß sich bei 95,1° der voluminösere monokline in den dichteren rhombischen Schwefel verwandelte. — Bei 96,1° aber wurde beobachtet:

5 Minuten nach dem Einsetzen	342,75	Teilstriche
30 " " " "	354,75	"
55 " " " "	360,50	"
60 " " " "	361,50	"

Da sich hier das Volum vergrößerte, so ging hier umgekehrt rhombischer in monoklinen Schwefel über. Die Umwandlungs- oder besser Gleichgewichtstemperatur mußte demnach zwischen 95,1 und 96,1° zu finden sein. In der Tat wurde sie bei 95,6° gefunden, wie folgende Zahlen zeigen, die um einen konstanten Mittelwert schwanken:

5 Minuten nach dem Einsetzen	368,75	Teilstriche
100 " " " "	368,00	"
110 " " " "	368,75	"

Die Umwandlungstemperatur kann auch noch auf vielerlei andere Weise gefunden werden. Ebenso wie die Dampfdrucke der Formen bei der Gleichgewichtstemperatur gleich sind, muß es auch die Löslichkeit sein und alles, was damit zusammenhängt, woraus sich eine sehr große Zahl oft recht bequemer und genauer Methoden herleiten läßt²²², auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

153. Freiheiten und Phasengesetz. Auf den vorhergehenden Seiten hat sich gezeigt, daß die Bedingungen, unter denen Stoffe für sich oder auch in Berührung und Wechselbeziehung mit anderen bestehen können, bald weniger, bald mehr beschränkt sind. Wir werden hier sehen, daß es lohnend ist, diese Bedingungen noch einmal kurz

²²⁰ Cf. G. TAMMANN, Z. f. anorg. Ch. 37, 303 (1903); 45, 24; 47, 289 (1905).

²²¹ J. H. VAN'T HOFF und E. COHEN, Chemische Dynamik, S. 184.

²²² Vgl. W. MEYERHOFFER, Z. f. physik. Ch. 5, 105 (1890).

ins Auge zu fassen, da sich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit ergeben wird, deren Beachtung vielfachen theoretischen und praktischen Nutzen gewährt.

Es sei uns ein Mol der chemischen Verbindung H_2O gegeben. Wie wir wissen, hängt es dann noch von äußeren Bedingungen, in allererster Linie von Temperatur, Druck und Volum ab, ob wir Eis, Wasser (in engerem Sinne) oder Wasserdampf, oder auch mehrere dieser Stoffe vor uns haben.

Wir wollen zuerst die Bedingungen betrachten, unter denen das Mol H_2O als Dampf, nur als Dampf erscheint. Zunächst beachten wir, daß Druck, Volum und Temperatur nicht gleichzeitig beliebig variabel sind. Denn setzen wir z. B. die Temperatur auf $10^\circ C.$, den Druck auf 76 cm fest, so haben wir überhaupt keinen Wasserdampf, sondern Wasser. Es sind deshalb zunächst die Bedingungen innezuhalten, unter denen Wasserdampf überhaupt bestehen kann. Innerhalb dieser Bedingungen kann dann aber Druck, Volum und Temperatur sehr weitgehend variiert werden, doch ergibt sich sofort wieder eine neue Beschränkung.

Setzen wir nämlich fest, das Mol Wasserdampf soll die Temperatur 200° haben, während der Druck 76 cm beträgt, so erfüllt dasselbe notwendig 38 800 ccm (siehe Seite 37), es gelingt auf keine Weise, ihm ein anderes Volum zu geben, solange Druck und Temperatur festgehalten werden. Analog findet man den Druck bestimmt, wenn man Volum und Temperatur frei wählt, oder man findet die Temperatur bestimmt, wenn man Druck und Volum frei wählt. Es besteht demnach Freiheit in der Wahl nur zweier Bedingungen, oder, wie man sich kurz ausdrückt, es bestehen zwei Freiheiten.

Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man die Existenzbedingungen eines Moles flüssigen Wassers ins Auge faßt. Wenn auch hier beträchtlichen Druckänderungen nur sehr kleine Volumänderungen entsprechen (siehe Seite 48), so ist doch das Volum eines Moles Wasser von z. B. 10° erst wirklich bestimmt, wenn der auf ihm lastende Druck angegeben ist. Und ebenso kann das Wasser unter festgesetztem Druck ein festgesetztes Volum nur dann einnehmen, wenn ihm eine dadurch bestimmte Temperatur erteilt wird.

Also auch bei dem flüssigen Wasser werden nur zwei Freiheiten angetroffen, und dasselbe ergibt sich, wie ohne weiteres einleuchtet, für das Eis. Was aber für Wasserdampf, Wasser und Eis gilt, gilt, da wir keine speziellen Voraussetzungen machen, für alle Stoffe, so daß wir sagen können: jeder Stoff besitzt zwei Freiheiten. Steht der Stoff mit anderen Stoffen in Berührung, ohne aber unter den herrschenden Bedingungen mit ihnen zu reagieren, so wird durch die Gegenwart dieser Stoffe nichts geändert. Es ist z. B. ganz gleichgültig, ob der Wasserdampf in ein Gefäß von Glas oder von Silber eingeschlossen ist.

Ganz anders wird aber die Sachlage, wenn der Stoff mit einem anderen in Berührung stehen soll, zu dem er unter den herrschenden Bedingungen in der Beziehung wechselweiser Umwandlung steht. Untersuchen wir die Bedingungen, unter denen 1 Mol H_2O teils als Dampf, teils als Wasser existieren kann, so finden wir gegen früher eine ganz beträchtliche Einschränkung. Setzen wir die Temperatur von 100° fest, so muß notwendig der Druck von 76 cm herrschen, ohne Rücksicht auf das Volum, das hier seine beeinflussende Bedeutung verloren hat, indem es nur die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe verändert, nicht

aber ihren Zustand. Wollten wir einen kleineren Druck herstellen, so würde der Druck von 76 cm wieder in Erscheinung treten, indem eine neue Wassermenge verdampft.

Umgekehrt wird die Temperatur dadurch festgelegt, daß wir über den Druck frei verfügen. Kurz, das aus Wasser und Wasserdampf bestehende Gebilde läßt nur eine Freiheit erkennen. Dasselbe gilt für die Gebilde Wasser \rightleftharpoons Eis und Wasserdampf \rightleftharpoons Eis. Denn wir haben gesehen, daß zu jedem Druck ein bestimmter Gefrierpunkt des Wassers gehört, daß also auch jeder mögliche Gefrierpunkt einen bestimmten Druck verlangt, und daß der Dampfdruck des Eises mit fallender Temperatur kleiner wird. Und was für Eis—Wasser—Wasserdampf gilt, gilt ganz allgemein für Kristall—Schmelze—Dampf. Es läßt sich deshalb allgemein sagen: Soll ein Gebilde aus zwei Stoffen bestehen, die sich unter den herrschenden Bedingungen wechselseitig ineinander verwandeln können, so hat es eine Freiheit.

Nun kann aber auch ein Gebilde aus drei Stoffen bestehen, die sich unter den herrschenden Bedingungen wechselseitig ineinander verwandeln können. Ein solches Gebilde hat keine Freiheit mehr, wie der folgende Fall zeigt, der ohne weiteres verallgemeinert werden kann.

Sucht man die Bedingungen auf, unter denen Eis, Wasser und Wasserdampf nebeneinander bestehen können, so findet man, daß dies bei $+ 0,007^\circ$ und 0,46 cm Druck allerdings möglich ist; denn der Schmelzpunkt des Eises unter 0,46 cm Druck ist $+ 0,007^\circ$, und Wasser und Eis besitzen bei dieser Temperatur den notwendig gleichen Dampfdruck (siehe Seite 191) 0,46 cm. Sucht man die Temperatur zu steigern, so verschwindet das Eis, während der Druck steigt. Auch jede andere Änderung läßt einen oder zwei der Stoffe verschwinden, so daß das Gleichgewicht Eis \rightleftharpoons Wasser \rightleftharpoons Dampf tatsächlich nur bei $+ 0,007^\circ$ und 0,46 cm Druck bestehen kann.

Es ist also für jeden zu dem Gebilde oder System neu hinzutretenden Stoff eine Freiheit verloren gegangen. Aus den Beziehungen

2 Freiheiten	bei 1 Stoff
1 Freiheit	bei 2 Stoffen
0 Freiheit	bei 3 Stoffen

folgt allgemein

$$\text{Freiheiten} = 3 - \text{Zahl der Stoffe.}$$

Es ereignet sich nun sehr häufig, daß in im Gleichgewicht befindlichen Systemen statt der reinen Stoffe physikalische Gemische von Stoffen auftreten. Solche Systeme erweisen sich allgemein zusammengesetzt aus Gebilden, die in sich homogen, aber gegen die anderen Gebilde des Systems abgegrenzt sind durch physische Trennungsflächen, in welchen sich die Zusammensetzung und die Eigenschaften sprunghaft ändern. So getrennte Gebilde des Systems bezeichnet man als seine Phasen. Die einzelnen Phasen sind in sich homogen, können aber ebenso aus physikalischen Gemischen verschiedener Stoffe wie aus einzelnen Stoffen bestehen.

Das Studium der Systeme, in welchen auch zusammengesetzte Phasen vorkommen, hat nun ergeben, daß man auch hier bezüglich der Freiheiten eine einfache und wichtige Gesetzmäßigkeit erhält, wenn man noch den Begriff der Bestandteile des Systemes hinzuzieht. Es ist

schwierig, wie die bis in die neueste Zeit fortgesetzte diesbezügliche Diskussion²²³ beweist, diesen Begriff vollständig und stets zutreffend zu definieren. Als Bestandteile eines Systemes können zunächst die Stoffe gelten, aus denen man alle seine Phasen durch bloßes Vermischen oder auch durch chemische Umsetzungen, die bei Einhaltung der äußeren Bedingungen verlaufen, herstellen kann. Ist die Zusammenstellung auf verschiedene Weisen möglich, so muß stets die Weise gewählt werden, welche die kleinste Anzahl von Stoffen erfordert. Als „Bestandteile eines Systemes“ gilt also eine Mindestzahl von Stoffen.

Das System Eis \rightleftharpoons Wasser \rightleftharpoons Wasserdampf hat also nur einen Bestandteil, denn jede der drei Phasen kann aus einem einzigen Stoff, sei es Eis, Wasser oder Dampf, bei den Gleichgewichtsbedingungen entstehen. Das System hat, wie wir oben sahen, keine Freiheit, also:

0 Freiheit, 1 Bestandteil, 3 Phasen.

Im System Wasser \rightleftharpoons Dampf etc.:

1 Freiheit, 1 Bestandteil, 2 Phasen.

Im System Dampf etc.:

2 Freiheiten, 1 Bestandteil, 1 Phase.

Das System Salz, Salzlösung, Dampf hat, wie sich später zeigen wird, eine Freiheit, es hat zwei Bestandteile, denn Salz und Wasser braucht man mindestens, um die Phasen zu bilden. Wir haben demnach 1 Freiheit, 2 Bestandteile, 3 Phasen.

Auch das System Eis, Salz, Salzlösung und Dampf hat dieselben beiden Bestandteile, aber keine Freiheit mehr. Das Hinzukommen der Phase hat die letzte Freiheit vernichtet, so daß wir haben 0 Freiheit, 2 Bestandteile, 4 Phasen.

Die Zusammenfassung dieser Beziehungen ergibt das Gesetz

$$F = B + 2 - P,$$

wenn bedeutet F die Zahl der Freiheiten, B die Zahl der Bestandteile und P die Zahl der Phasen eines Systemes. Dieses Gesetz bezeichnet man als das Phasengesetz oder die Phasenregel, die zuerst von WILLARD GIBBS (1874) auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist. Die Phasenregel lautet in Worten: „In jedem im Gleichgewicht befindlichen System ist die Zahl der Freiheiten gleich der Zahl der Bestandteile vermehrt um zwei und vermindert um die Zahl der Phasen“.

Wenn auch der Nutzen der Phasenregel erst bei dem Studium kompliziert zusammengesetzter Systeme ganz zur Geltung kommt, so hat sie sich doch auch in einfachen Fällen schon als zuverlässige Führerin bewährt. Erst nachdem erkannt worden war, daß die Phasenregel eine Verschiebung des Schmelzpunktes des Eises mit dem Druck verlangt, wurde diese Beziehung auch aufgefunden. Das System Eis \rightleftharpoons Wasser hat 1 Bestandteil und 2 Phasen, folglich ist

$$F = 1 + 2 - 2 = 1,$$

das heißt, die Bedingung Eis \rightleftharpoons Wasser, Eis im Gleichgewicht mit Wasser, läßt die eine Freiheit übrig, entweder die Temperatur oder den Druck (innerhalb gewisser Grenzen) zu verschieben.

²²³ Siehe z. B. R. WEGSCHEIDER, Z. f. physik. Chem. 43, 89; 45, 496 (1903); W. NERNST, ebenda 43, 113 (1903); J. J. VAN LAAR, ebenda 43, 741 (1903); 47, 228 (1904); auch NERNST'S Lehrbuch.

Auch die schon früher erörterte, zunächst schwierig erscheinende Frage ob der Dampfdruck einer Flüssigkeit durch Pressung geändert wird, läßt sich durch das Phasengesetz beantworten. Wir denken uns ein System aus 2 Phasen. Die eine Phase ist die reine Flüssigkeit, die andere Phase ist ein inkompressibler Stoff, der die Flüssigkeit nicht, ihren Dampf aber ungehindert aufnimmt. Das System hat 2 Bestandteile und 2 Phasen, folglich ist

$$F = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Zwei Freiheiten lassen zu, daß über Temperatur und Druck frei verfügt werden kann. Ist die Temperatur festgelegt, so ist es nicht auch der Druck, wie es der Fall wäre, wenn nur Flüssigkeit und ihr Dampf vorhanden wäre. Die Zusammensetzung der variablen Phase muß sich deshalb auch mit dem Drucke ändern, das ist aber nur dadurch möglich, daß sich die Konzentration des Dampfes ändert. Das Gleichgewicht besteht erst, ist erst festgelegt, wenn Temperatur und Druck festgelegt sind.

154. Gleichgewichte zwischen Kristall, Schmelze und Dampf in graphischer Darstellung. Zur Förderung der Übersicht ist es sehr zweckmäßig, die Existenzbedingungen von Kristall, Schmelze und Dampf graphisch darzustellen. Es soll das hier an dem wichtigsten Beispiel Eis, Wasser, Wasserdampf durchgeführt werden.

Trägt man, wie es in beistehender Figur 49 geschehen ist, die Temperaturen als Abszissen, die dazu gehörenden Drucke als Ordinaten ein, so erhält man zunächst WD als

Dampfdrucklinie des Wassers, und zwar bezieht sich der punktierte Teil auf unterkühltes Wasser. Analog ergibt sich ED als Dampfdrucklinie des Eises. ED und WD treffen sich in EWD, welcher Punkt die Abszisse $0,007^{\circ}$ und die Ordinate $0,46$ cm Quecksilber hat. Denn diese

beiden Koordinaten geben, wie wir gesehen haben, die Bedingungen

an, unter denen Wasser und Eis miteinander im Gleichgewicht sind, wenn sie unter ihrem eigenen Dampfdruck stehen. Durch diesen Punkt muß demnach auch die Temperatur-Druck-Kurve gehen, welche das Gleichgewicht Eis \rightleftharpoons Wasser angibt; oder, anders ausgedrückt, die Kurve, welche die Abhängigkeit des Eisschmelzpunktes vom Drucke zeigt. Mit steigendem Druck fällt aber die Schmelztemperatur, folglich muß die Linie EW oben nach links überliegen. Die Neigung ist in der Figur der Deutlichkeit halber ungeheuer übertrieben dargestellt. Bei Kristallen,

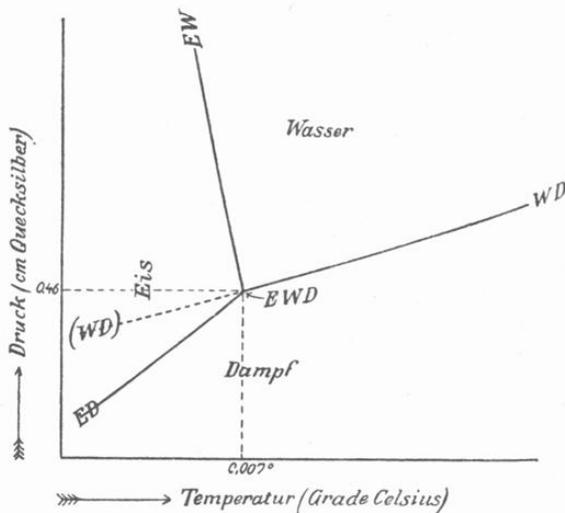


Fig. 49.
Gleichgewichtsbedingungen zwischen Eis, Wasser und Wasserdampf.

welche (im Gegensatz zum Eise) beim Schmelzen das Volum vergrößern, steigt, wie wir sahen, der Schmelzpunkt mit dem Druck, die EW-Linie neigt sich deshalb bei diesen nach rechts.

Die drei Linien teilen das Feld der Figur in drei Gebiete, die Existenzgebiete der drei Phasen Eis, Wasser, Dampf. Je nachdem, ob der durch die Temperatur x und die Ordinate y gegebene Punkt in das Gebiet „Eis“, „Wasser“ oder „Dampf“ fällt, tritt Eis, Wasser oder Dampf auf, falls nicht Überschreitungserscheinungen vorübergehend erst eine andere Phase erscheinen lassen. Nur wenn der Punkt auf eine der drei Linien EW, WD oder ED fällt, können die betreffenden beiden Phasen dauernd nebeneinander bestehen. Und in dem einzigen Falle, daß $t = 0,007^\circ$ und $p = 0,46$ cm ist, bestehen alle drei Phasen nebeneinander. Diesen Punkt EWD, in welchem sich die drei Grenzlinien der drei Phasen schneiden, nennt man den dreifachen Punkt (Tripelpunkt). Wie sich später zeigen wird, gibt es auch Übergangspunkte noch höheren Grades, vierfache u. s. w. Punkte (Quadrupelpunkte, Quintupelpunkte u. s. w.).

Soll der dem Punkte EWD entsprechende Zustand, wo die Phasen Eis \rightleftharpoons Wasser \rightleftharpoons Dampf nebeneinander bestehen, erhalten bleiben, so kann weder Druck noch Temperatur verändert werden, es ist ein „non-varianter Zustand“. Nimmt man aber eine der Phasen fort, so erhält man drei „univariante Zustände“. In den Systemen Eis \rightleftharpoons Wasser, Eis \rightleftharpoons Dampf, Wasser \rightleftharpoons Dampf ist immer entweder der Druck veränderbar, wodurch die Temperatur festgelegt wird; oder es ist die Temperatur veränderbar, wodurch der Druck festgelegt wird. Nimmt man schließlich immer je zwei Phasen fort, so treten drei „divariante Zustände“ auf. Denn in den Systemen Eis, Wasser, Dampf kann nach Änderung des Druckes auch noch die Temperatur geändert werden, und umgekehrt, ohne daß die Systeme unmöglich werden.

155. Einfluß des Druckes auf die Umwandlungspunkte des Schwefels. Bei polymorphen Stoffen gestaltet sich die graphische Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse wesentlich komplizierter, wie an dem Beispiele des Schwefels gezeigt werden mag. In umstehender Figur 50 sind wieder die Temperaturen als Abszissen²²⁴, die Drucke als Ordinaten eingetragen. (fD) fD ist die Dampfdrucklinie des flüssigen Schwefels, und zwar gilt wieder der gestrichelte Teil (fD) MfD für unterkühlte Schmelze, der ausgezogene Teil MfD-fD für die Schmelze oberhalb des Schmelzpunktes MfD von monoklinem Schwefel (120°). MD-MfD ist analog die Dampfdrucklinie des monoklinen, RD-RfD die des rhombischen Schwefels, wobei die auf unterkühlte resp. überhitzte Kristalle bezüglichen Teile wieder gestrichelt sind. MRD, der Schnittpunkt beider Linien, ist also der Umwandlungspunkt des monoklinen und rhombischen Schwefels ($95,6^\circ$), RfD der Schmelzpunkt des letzteren (115°), beides unter eigenem Dampfdruck.

Nun ist die Dichte des rhombischen Schwefels 2,07, die des monoklinen 1,96 und die des flüssigen 1,90, alles gemessen bei Zimmertemperatur. Bei der um rund 100° höher liegenden Umwandlungs- und

²²⁴ Das Stück von 120° bis 151° aus Rücksicht auf den Raum stark verkürzt!

die Erhöhung der Umwandlungstemperatur rhombisch \rightleftharpoons monoklin durch zunehmende Pressung darstellt, muß also beträchtlich stärker nach rechts geneigt sein als die analoge, von MfD ausgehende, punktierte Linie, welche die Erhöhung des Schmelzpunktes des monoklinen Schwefels mit zunehmender Pressung darstellt. Folglich müssen sich beide Linien einmal schneiden. Dieser Schnittpunkt MRf ist aber ein interessanter Punkt, er ist ja nichts anderes als der Punkt, wo der Umwandlungspunkt monoklin \rightleftharpoons rhombisch zusammenfällt mit dem Schmelzpunkt der monoklinen Form, wo also monoklin, rhombisch und flüssig miteinander im Gleichgewicht sind. Dieser Punkt MRf ist deshalb auch zugleich Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels bei dem fraglichen Druck, deshalb muß er auch getroffen werden von der punktierten, von RfD ausgehenden Linie, welche das Ansteigen des Schmelzpunktes der rhombischen Form durch Pressung darstellt. Diese Linie ist natürlich nicht realisierbar wegen der Unbeständigkeit des rhombischen Schwefels in diesem Gebiet.

Die Rechtsneigung der punktierten, den Pressungseinfluß angeben- den Linien ist in der Zeichnung aus Rücksicht auf Platz und Deutlichkeit natürlich außerordentlich übertrieben, denn eigentlich müßten die Linien fast senkrecht verlaufen und sich erst in sehr großer Entfernung schneiden.

Die Ordinaten des Durchschnittspunktes MRf lassen sich durch eine Überschlagsrechnung aus den Volumverhältnissen der drei Formen annähert berechnen. Der hier herrschende Druck sei p_1 , die Temperatur t° . Nach Messungen von G. TAMMANN²²⁶ verschiebt sich der Umwandlungspunkt rhombisch \rightleftharpoons monoklin pro Atmosphäre Pressung um $0,040^\circ$, also wird die Verschiebung monoklin \rightleftharpoons flüssig pro Atmosphäre $0,57 \cdot 0,040 = 0,023^\circ$ betragen. Die Umwandlungstemperatur rhombisch \rightleftharpoons monoklin steigt aber durch die Pressung von p_1 Atmosphären um $t - 95,6^\circ$, die monoklin \rightleftharpoons flüssig um $t - 120^\circ$, folglich ist

$$p \cdot 0,040^\circ = t - 95,6^\circ,$$

$$p \cdot 0,023^\circ = t - 120^\circ,$$

woraus durch Subtrahieren

$$p \cdot 0,017^\circ = 120^\circ - 95,6^\circ = 24,4^\circ$$

oder
und

$$p = 1435 \text{ Atmosphären}$$

$$t = 153^\circ.$$

Bei einem Drucke von 1435 Atmosphären und 153° C. würden demnach rhombischer, monokliner und geschmolzener Schwefel miteinander im Gleichgewicht sein. In guter Übereinstimmung mit dieser Rechnung ist die Gleichgewichtstemperatur zu 150 bis 151° und der Gleichgewichtsdruck zu 1320 bis 1350 Atmosphären gefunden.

Aus der Figur können nun leicht die folgenden Existenzbedingungen abgelesen werden:

1. Das von der Linie RD-MRD-MfD-fD eingeschlossene Gebiet ist das des beständigen (stabilen) Dampfes.
2. RD-MRD-Mrf-Rf schließt das Gebiet der beständigen rhombischen Kristalle ein.
3. fD-MfD-MRf-Rf schließt das Gebiet der beständigen Flüssigkeit ein.

²²⁶ Wied. Ann. 68, 635 (1899).

4. Das Dreieck MRD-MfD-MRf ist das Gebiet der beständigen monoklinen Kristalle.
5. Im dreifachen Punkt MRD bestehen nebeneinander Monoklin-Rhombisch-Dampf.
6. Im dreifachen Punkt MfD treffen sich Monoklin-flüssig-Dampf.
7. Im dreifachen Punkt MRf bestehen Monoklin-Rhombisch-flüssig.
8. RfD ist ein unbeständiger, dreifacher Punkt, in dem sich Rhombisch(überhitzt)-flüssig(unterkühlt)-Dampf (unterkühlt) begegnen.

Der Druck $p_1 = 1320$ bis 1350 Atmosphären, welcher dem dreifachen Punkte MRf entspricht, ist für das Verhalten des Schwefels von größter Bedeutung: bei jedem kleineren Druck, z. B. bei p_2 , ist der Schwefel enantiotrop, denn hier ist die Umwandlungstemperatur t_1 niedriger als die Schmelztemperaturen t_2 des labilen rhombischen und t_3 des stabilen monoklinen Schwefels. Bei dem Drucke p_1 sind beide kristallisierte Formen stabil, ihre Schmelztemperaturen fallen mit der Umwandlungstemperatur zusammen. Bei jedem Druck, der, wie z. B. p_3 , größer ist als p_1 , ist der Schwefel monotrop, denn hier liegt die Umwandlungstemperatur t_6 höher als die Schmelztemperaturen t_4 und t_5 . Hier schmilzt die rhombische Form höher (bei t_5) als die monokline (bei t_4); die rhombische Form ist die stabile. Die Linie MRf-Rf gibt also die Druck- und Temperaturbedingungen, bei denen der wieder beständig gewordene rhombische Schwefel mit der Schmelze im Gleichgewicht ist.

